Über die negative Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindungen auf benachbarte Methylengruppen, speciell beim Cyclopentadiën.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Balhorn

aus Breslau.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse 1

1902.

Über die negative Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindungen auf benachbarte Methylengruppen, speciell beim Cyclopentadiën.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hans Balhorn

aus Breslau.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse 1

1902.

Meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit
gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Prof. Dr. J. Thiele ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Thiele, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse auch hier meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

A) Theoretischer Teil. Seite

Einleitung 9

Die negative Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindungen im Cyclopentadiën 12

Kondensationsreaktionen des Cyclopentadiëns mit Ketonen . . . 19

Kondensationsreaktionen des Cyclopentadiëns mit Aldehyden . . 22

Reduktionsversuche mit Aluminiumamalgam 29

Versuche zur direkten Alkylierung des Cyclopentadiëns . . . 33

Einige Reaktionen des Dimethylfulvens 33

Über die Färbung der Fulvene 35

Bemerkungen über die Färbung organischer Verbindungen im allgemeinen 37

B) Experimenteller Teil 42

Methyläthylfulven 42

Diäthylfulven 43

Methylisobutylenylfulven 44

Cyclopentadiën und Benzalaceton 45

Isonitrosodimethylfulven 45

Cyclopentadiën und Lävulinsäureäthylester 46

Cyclopentadiën und Formaldehyd 47

Cyclopentadiën und Crotonaldehyd 48

Cyclopentadiën und Anisaldehyd 49

Anisylcyclopentadiën 51

Reduktion der Condensationsprodukte von Cyclopentadiën mit Benzaldehyd 52

Cyclopentadiën und Zimmtaldehyd 53

Cyclopentadiënoxyessigsäuremethylester 54

Versuche zur Alkylierung des Cyclopentadiëns 55

Darstellung des Dimethylfulvens 56

Bisdimethylfulven 57

Weitere Reaktionen des Dimethylfulvens 59

C) Anhang 61

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0030

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Der acidificierende Einfluss, welchen Carbonyle auf benachbarte Methyl- oder Methylengruppen auszuüben vermögen, ist schon lange bekannt und war oft Gegenstand eingehender Untersuchungen. Dieser Einfluss kommt in einer gewissen Auflockerung der in α-Stellung befindlichen Wasserstoffatome zum Ausdruck, so dass derartige Verbindungen befähigt sind, je nach dem Grade der Beweglichkeit dieser Wasserstoffatome, eine Reihe „typischer" Reaktionen einzugehen. Als solche sind das Verhalten gegen salpetrige Säure, die Kondensationsfähigkeit und die leichte Alkylierbarkeit in der Methylengruppe zu nennen. Auch in der Fähigkeit, Salze zu bilden und mit Diazobenzol zu reagieren, zeigt sich der negative Charakter der einem Carbonyl anliegenden Methylengruppe. Die Nitrierbarkeit durch Äthylnitrat[1]) und Natriumäthylat, sowie die Kondensierbarkeit solcher Körper in der Methylengruppe mit Nitrosodimethylanilin[2]) sind als specielle Fälle gleichfalls hierher zu rechnen.

Da besonders die Ketone im stande sind, die eben genannten Reaktionen zum grössten Teil einzugehen, so hat man diese Reaktionen auch kurz als „Ketonreaktionen"[3]) bezeichnet.

Beim Aceton speciell tritt vor allem die Kondensationsfähigkeit in Erscheinung. So entsteht das Mesityloxyd durch Kondensation zweier, das Phoron durch solche dreier Moleküle Aceton, so vermag es sich ferner mit einem und zwei Molekülen Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu Benzal- und Dibenzalaceton zu vereinigen.

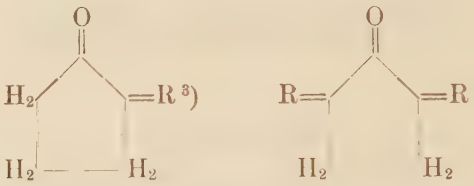
---

1) Wieland, Dissert. München 1901.

2) Sachs, Ber. 35, 1224.

3) Thiele, Ketonreaktionen beim Cyclopentadien. Ber. 33, 666.

Bei anderen Ketonen, besonders den cyclischen, finden sich ganz die gleichen Verhältnisse wieder, vorausgesetzt, dass das in der Nachbarschaft zum Carbonyl befindliche Kohlenstoffatom verfügbare Wasserstoffatome trägt. Ein Beispiel ist das Adipinketon. Dieses kondensiert sich genau wie das Aceton mit einem oder zwei Molekülen des gleichen Körpers [1]), sowie mit einem und zwei Molekülen Benzaldehyd zu einer Mono- und Dibenzalverbindung [2]), entsprechend folgendem Schema:



Entsprechende sechs- und siebengliedrige, gesättigte Ringketone zeigen ganz gleichartige Reaktionen [4]).

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die erwähnten Monokondensationsprodukte, wie Mesityloxyd, Benzalaceton, Cyclopentenpentanon und Benzalketopentamethylen farblos, Phoron, Dibenzalaceton, Cyclodipentenpentanon und Dibenzalketopentamethylen dagegen gefärbt und zwar gelb gefärbt sind. Indessen kommen bei den Ringketonen auch Ausnahmen von dieser Regel vor, so ist z. B. das Dibenzyliden-Suberon [5]) nahezu farblos. Auf die Gründe der Färbung derartiger Körper wird noch weiter unten zurückgekommen werden.

Wie schon gesagt, ist die negative Wirkung des Carbonyls auf benachbarte Methylengruppen allgemein und keineswegs auf die Ketone beschränkt. Bekanntlich lassen sich Aldehyde unter einander kondensieren, immer vorausgesetzt, dass das anliegende Kohlenstoffatom den nötigen Wasserstoff trägt. Auch die Perkin'sche Reaktion gehört hierher.

Es ist nun ohne weiteres klar, dass zwei in 1,3-Stellung befindliche Carbonyle ihre Wirkung auf ein zwischen ihnen liegendes Methylen summieren werden. Beispiele bieten der Acetessigester, Malonester und andere.

---

1) Ber. 29, 2963.
2) Ber. 29, 1836.
3) R = C_5H_8 oder C_7H_6.
4) Ber. 29, 1597.
5) Ber. 29, 1601.

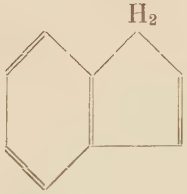
Doch nicht nur die Carbonylgruppen, auch andere Radikale vermögen eine diesen analoge acidificierende Wirkung, die in der leichten Ersetzbarkeit der Methylenwasserstoffatome in α-Stellung einen Ausdruck findet, auszuüben. Als solche sind zu nennen:

$$-N{=}O, \quad -N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}, \quad -S\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}, \quad -C{\equiv}N, \quad -N{=}N-.$$

Bei allen diesen Radikalen findet man das gemeinsame Moment, dass mehrwertige Elemente durch mehrfache Bindungen mit einander verbunden sind. Gesättigte Atomgruppierungen, welche negative Wirkung ausüben, sind mit Ausnahme der Gruppe $-CCl_3$, die z. B. im Chloral eine solche in gewissem Grade dokumentiert, bisher nicht bekannt.

Nach der Erkenntnis dieser Thatsache liegt es nahe, dass auch mehrfach gebundener Kohlenstoff eine negative Wirkung auszuüben im stande sein wird.

Es war zuerst Markwald[1]), der diesem Gedanken eine strikte Fassung gab. Gelegentlich der Erörterung der Konstitution der Ringsysteme wies er darauf hin, dass die schwach basische Natur des Pyrrols, Diphenylamins und Dihydro-Acridins ihren Grund in dem Einfluss der benachbarten doppelt gebundenen Kohlenstoffatome habe. Eine direkte Bestätigung dieser theoretischen Erwägungen fand er später beim Inden,



in dessen Kondensationsfähigkeit und Alkylierbarkeit[2]). Allerdings erwies sich das experimentelle Material, besonders in Bezug auf die Kondensationsreaktionen, als nicht vollkommen einwandsfrei[3]). Ein solches lieferte Henrich[4]) beim Glutaconsäureester. Er zeigte, dass bei diesem Ester,

$$C_2H_5 . OCO . CH{=}CH . CH_2 . CO . OC_2H_5$$

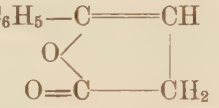
1) Lieb. Ann. 279, 9 und Ber. 28, 1501.
2) Ber. 33, 1504.
3) Vgl. weiter unten, und Bühner, Dissert. München 1902.
4) Ber. 31. 2103; 32, 668; Wiener Monatsh. 20, 539. Ber. 33, 1435.

die Methylengruppe durch den Einfluss des Carbonyls in Verbindung mit der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung eine Reaktionsfähigkeit angenommen hat, welche die des Malonesters so ziemlich erreicht, indem er die charakteristischen Reaktionen dieses Esters eingeht, so in Sonderheit sich leicht durch Jodmethyl und Natriumalkoholat direkt methylieren lässt. Durch diese Thatsache war für das von Herzig und Zeisel[1]) beobachtete, merkwürdige Verhalten des Resorcins bei der Alkylierung eine Erklärung gefunden. Dieses reagiert dabei, wie das Phloroglucin[2]) in seiner Ketoformel, doch zeigt sich, dass bei ihm auch das ausserhalb der Carbonyle stehende Methylen in Bezug auf ein Wasserstoffatom noch reaktionsfähig ist. Auch hier ist diese Reaktionsfähigkeit der vereinigten Wirkung von Carbonyl und Kohlenstoffdoppelbindung zuzuschreiben.

Die gleichen Verhältnisse finden wir bei der Phenylisocrotonsäure[3])

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2—COOH.$$

Diese geht die Perkin'sche Reaktion viel leichter ein, als die Essigsäure. Auch die Kondensationsfähigkeit gewisser ungesättigter Laktone, die eine Methylengruppe zwischen einer Kohlenstoffdoppelbindung und einem Carbonyl enthalten, wie das Phenylcrotonlakton[4]) u. a.



mit aromatischen Aldehyden findet die gleiche Erklärung.

Des weiteren weisen die Untersuchungen von Charon[5]), Claisen[6]), Erlenmeyer jun.[7]) und Lapworth[8]) auf den negativen Einfluss der Doppelbindungen hin.

Die negative Wirkung der Kohlenstoffdoppelbindungen im Cyclopentadiën.

Während man bisher keine Beweise dafür hat, dass eine einzelne Kohlenstoffdoppelbindung an sich einen merklich negativen Ein-

1) Wiener Monatsh. 11, 295. Vgl. auch Wien. Monatsh. 9, 217, 882; 10, 144, 735; 11, 311, 413.

2) Ber. 18, 3454; 19, 160. Vgl. ferner Ber. 20, 3133 und 3147.

3) J. Thiele, Ann. 306, 116.

4) Knell, Dissert. München 1902. — Straus, Diss. München 1902. Lieb. Ann. 319, 147, 166, 181, 182.

5) Comptes rendues 128, 736.

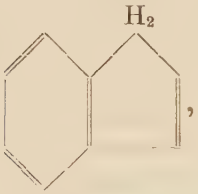
6) Lieb. Ann. 297, 15.

7) J. f. pr. Chem. 62, 145.

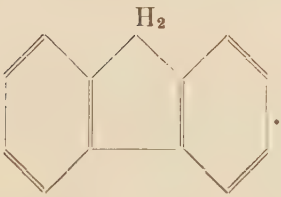
8) Chem. Centralblatt 1900, II, 173.

fluss auszuüben vermag, fand man indessen Thatsachen, aus denen hervorgeht, dass zwei solcher Doppelbindungen in einer zwischen ihnen liegenden Methylengruppe eine grosse Beweglichkeit der Wasserstoffatome veranlassen können. Schon gewisse Erfahrungen beim Anthranol[1]) und Phenol[2]) hatten ein derartiges Verhalten der Kohlenstoffdoppelbindungen wahrscheinlich gemacht, doch wurde die Richtigkeit solcher Anschauungen erst vollkommen sicher durch die experimentellen Befunde von Thiele[3]) und bald darauf von W. Wislicenus[4]) erwiesen. Die Untersuchungen dieser Forscher erstreckten sich auf das Cyclopentadiën

Inden



und Fluoren



Allen diesen Verbindungen liegt ein gleiches fünfatomiges Kohlenstoffskelett mit gleicher Bindungsanordnung zu Grunde.

Während sich Wislicenus speciell mit der Untersuchung des Fluorens im Verhalten gegen Oxalester beschäftigte, hat Thiele dann seine Versuche auch auf andere Verbindungen, welche die Atomgruppierung

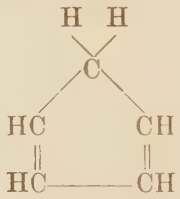
$$C{=}C{-}C{-}C{=}C$$

1) Hallgarten, Ber. 21, 2508; auch Goldmann, 2505.
2) Ber. 31, 2105.
3) Ber. 33, 666, 851, 3395.
4) Ber. 33, 771; 35, 759.

zu enthalten schienen, wie das Piperylen und Tropiliden [1]) ausgedehnt. Er fand, dass die Reaktionsfähigkeit der Methylenwasserstoffatome beim Cyclopentadiën am grössten ist und jener bei den Ketonen nichts nachgiebt. Beim Inden und Fluoren erwies sie sich durch den Einfluss der angelagerten Benzolkerne bedeutend herabgesetzt. Piperylen und Tropiliden reagieren überhaupt nicht, da ersteres eine andere, als die bisher angenommene Konstitution besitzt, letzteres als Kohlenstoffsiebenring besonderen Gesetzen unterworfen zu sein scheint [2]).

Dem Gegenstand der vorliegenden Arbeit entsprechend soll hier auf die Untersuchungen über das Cyclopentadiën näher eingegangen werden.

Als Ausgangsmaterial diente das von Krämer und Spilker [3]) aus dem Steinkohlenteer isolierte Cyclopentadiën, für welches sie die schon angeführte Formel



aufstellten. Durch die Untersuchungen Thieles [4]) über die Cyclopentadiëndibromide ist diese Konstitution als durchaus sichergestellt zu betrachten.

Thiele kam zu folgenden Resultaten:

1. Mit Äthylnitrit und Natriumäthylat giebt das Cyclopentadiën das Natriumsalz eines Isonitrosocyclopentadiëns. Beim Ansäuern erhält man das freie Isonitrosocyclopentadiën,

wie durch die Molekulargewichtsbestimmung des Benzoylderivates nachgewiesen wurde, in einer dimolekularen Form. Es ist ein nicht gefärbter Körper.

1) Ann. 319, 226.

2) Auch das Phenylcycloheptadiën zeigt merkwürdigerweise keine Kondensationsreaktionen. Vgl. K. v. Fischer, Dissert. München 1902.

3) Ber. 29, 552.

4) Lieb. Ann. 314, 296.

2. Durch Athylnitrat und Natriumäthylat lässt sich das Cyclopentadiën in ein Nitrocyclopentadiën,

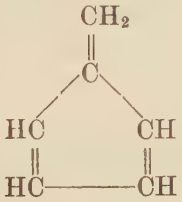
eine äusserst unbeständige Verbindung, überführen.

3. Aus Oxalester und Cyclopentadiën wurde mit Hilfe von Natriumäthylat ein orangerotes Natriumsalz als Reaktionsprodukt erhalten. Alle Umstände deuteten darauf hin, dass in ihm das Natriumsalz des Cyclopentadiënoxalesters

[1])

vorläge.

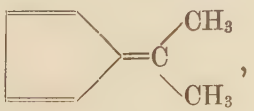
4. Am interessantesten war das Verhalten des Cyclopentadiëns gegen Aldehyde und Ketone. Es kondensiert sich mit diesen sehr leicht, bei Verwendung von Ätzalkalien oder Athylat als Kondensationsmittel, unter Bildung von intensiv gefärbten Verbindungen, Repräsentanten einer grossen Klasse von Körpern, zum grossen Teil Kohlenwasserstoffen, die Thiele als Substitutionsprodukte eines Isomeren des Benzols, das er wegen der leuchtenden Farbe seiner Derivate als Fulven



bezeichnete, ansprach.

Er stellte folgende, wohlcharakterisierte, gefärbte Kohlenwasserstoffe dar:

a) Aus Cyclopentadiën und Aceton das Dimethylfulven

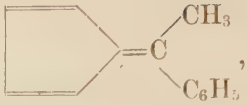


,

ein leuchtend orangegefärbtes Öl.

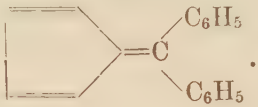
1) resp. die tautomere Hydroxylform.

b) Das Methylphenylfulven



durch Vereinigung von Cyclopentadiën mit Acetophenon. Ein Öl von der Farbe einer Chromsäurelösung.

c) Durch Kondensation von Benzophenon mit Cyclopentadiën das Diphenylfulven



Tiefrote Krystalle.

Von den Aldehydkondensationsprodukten gelang es Thiele zunächst noch nicht analysierbare Mengen darzustellen, da sich diese Körper als äusserst unbeständige, leicht zur Verharzung neigende Verbindungen erwiesen. Mit Benzaldehyd erhielt er ein Produkt vom Smp. ca. 31°, wahrscheinlich das Phenylfulven. Das Kondensationsprodukt des Cyclopentadiëns mit Formaldehyd, ein gelbes, eigentümlich riechendes Öl, in dem das Fulven selbst zu vermuten war, liess sich nicht fassen.

Weiter zeigte er dann, dass das Cyclopentadiën auch insofern gewissen Ketonen im Verhalten gleicht, als es trotz seiner Natur eines Kohlenwasserstoffes, wie diese mit Diazobenzol in alkalischer Lösung kuppelt. Die entstehenden Produkte sind indessen sehr unbeständig und nicht näher untersucht.

Thiele konnte auch zeigen, dass die Methylengruppe im Cyclopentadiën durch den negativen Einfluss der benachbarten Doppelbindungen einen derart sauren Charakter angenommen hat, dass sie zur Salzbildung fähig ist. Näher untersucht wurde die Kaliumverbindung [1])

Sie entsteht beim Zusammenbringen von Cyclopentadiën und feinst granuliertem Kalium in Benzol [2]). Isoliert entzündet sich das Kalium-

1) Ber. 34, 68.

2) Merkwürdigerweise geht die Bildung des Kaliumsalzes nur in Benzol vor sich. Bei Verwendung von anderen Kohlenwasserstoffen wie Gasolin entsteht es nicht. Vom Inden gelang es bisher nicht, eine entsprechende Kaliumverbindung zu erhalten, dagegen ist eine solche vom Fluoren dargestellt worden. Weissgerber, Ber. 34, 1659.

salz an der Luft in wenigen Augenblicken. Seine Zusammensetzung geht jedoch daraus hervor, dass es sich mit Kohlendioxyd zu dem Kaliumsalz einer Cyclopentadiëncarbonsäure verbindet. Die freie Säure

$$(C_5H_5-COOH)_2$$

wird daraus in einer dimolekularen Form erhalten.

Schon Thiele hatte bei seinen Versuchen auf die leichte Oxydierbarkeit der Fulvene hingewiesen, eine Eigenschaft, die in Verbindung mit der grossen Empfindlichkeit dieser Körper gegen Säuren und Alkalien das Studium dieser Verbindungen zu einer sehr mühseligen und zeitraubenden Arbeit macht.

C. Engler und W. Frankenstein[1]) machten nun dieses Verhalten der Fulvene zum Gegenstand einer Arbeit über „Aktivierung des Sauerstoffs". Die Verfasser kommen darin zu dem Resultate, dass Fulvene bei der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft oder Sauerstoff als solchen, bei Temperaturen, welche die normale nicht besonders überschreiten, unter Addition von zwei Molekülen Sauerstoff Diperoxyde bilden. Bei höherer Temperatur dagegen findet ein tieferer Eingriff in das Molekül statt. Die Bildung von Peroxyden weisen sie im besonderen am Dimethylfulven und Methyl-Phenylfulven nach. Die Peroxyde sind amorphe, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlösliche, nicht gefärbte Verbindungen. Sie stellen voraussichtlich hochpolymere Körper dar. Ihre Konstitution muss als noch zweifelhaft betrachtet werden.

Betrachtet man die Konstitutionsformel des Cyclopentadiëns, so wird man leicht folgende beide Doppelbindungssysteme herauslesen können:

$$C=C-C=C$$

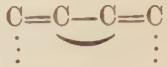
und

$$C=C-C-C=C,$$

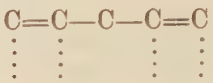
Systeme, die, wie Thiele[2]) in seiner Arbeit „Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen" darlegte, durch ganz bestimmte Reaktionen gekennzeichnet sind. Es ist nun interessant, dass diese Systeme auch im Cyclopentadiën, der einfachsten Kombination beider, ihren Charakter vollkommen gewahrt haben. Das ersterwähnte, die sogenannten konjugierten Doppelbindungen, tritt in der Additionsfähigkeit von Brom etc. an das Cyclopentadiën in Erscheinung, das andere ist, wie schon erwähnt, der Grund der grossen Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Cyclopentadiën.

1) Ber. 34, 2933.
2) Lieb. Ann. 306, 87.

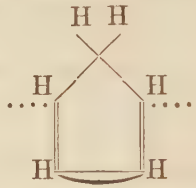
Bekanntlich führt Thiele das Wesen der doppelten Bindungen auf das Vorhandensein von Restaffinitäten, „Partialvalenzen“, der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome zurück und bringt dies in folgender Schreibweise zum Ausdruck:



und



Daraus ergiebt sich für das Cyclopentadiën die Formel:



Thiele[1]) selbst wies durch die Addition zweier Bromatome an das Cyclopentadiën und Oxydation der beiden erhaltenen cis-trans-isomeren Dibromide zu je einem Dibromdioxycyclopentan und weiter zu zwei verschiedenen Dibromglutarsäuren, die bei vorsichtiger Reduktion beide in Glutarsäure übergehen, nach, dass in der That beim Cyclopentadiën die freien Partialvalenzen an den in obiger Formel mit .... bezeichneten Stellen sitzen. Diese beiden Partialvalenzen sind es nun auch, welche die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe veranlassen. Obgleich wir uns von diesem Einfluss noch keine rechte Vorstelluug machen können, so klingt doch die diesbezügliche Anschauung Thieles[2]) sehr annehmbar.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass eine Doppelbindung in dem Masse, als sie einen Einfluss auf benachbarte Wasserstoffatome ausübt, in ihrer eigenen Reaktionsfähigkeit geschwächt wird. So sind die Aldehyde in ihrem Carbonyl viel reaktionsfähiger als die Ketone aus dem Grunde, weil sich die negative Wirkung des Carbonyls bei den Aldehyden nur nach einer, bei den Ketonen dagegen nach zwei Seiten erstreckt. Aus dieser Erkenntnis kommt Thiele zu dem Schluss, dass, ähnlich wie sich die mittleren Partialvalenzen konjugierter Doppelbindungen gegenseitig zu einer inaktiven Doppelbindung abzusättigen vermögen, die „Partialvalenz des Kohlenstoffs auch einen

1) Lieb. Ann. 314, 296. Vgl. auch Krämer und Spilker, loc. cit.
2) Lieb. Ann. 306, 116 und 117.

Anteil der Affinitätskraft des Methankohlenstoffs beansprucht, so dass für das Wasserstoffatom nur ein geringerer Betrag zurückbliebe, was eben seine grössere Beweglichkeit verursacht“ [1]).

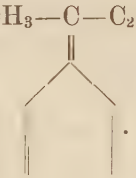
Diese Verhältnisse sind ohne weiteres auf das Cyclopentadiën übertragbar.

Im folgenden sind eigene, durch Herrn Prof. Thiele veranlasste Versuche über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Cyclopentadiën Gegenstand der Besprechung.

Kondensationsreaktionen des Cyclopentadiëns mit Ketonen.

Im Anschluss an die Untersuchungen Thieles stellte ich zuerst die nächsten Homologen des Dimethylfulvens dar, um ihre Eigenschaften mit letzterem vergleichen zu können.

Ich erhielt so nach der von Thiele für die Darstellung des Dimethylfulvens angegebenen Methode, durch Kondensation mit Natriumäthylat aus Cyclopentadiën und Methyläthylketon das Methyläthylfulven [2])



Auf gleiche Weise aus Cyclopentadiën und Diäthylketon das Diäthylfulven

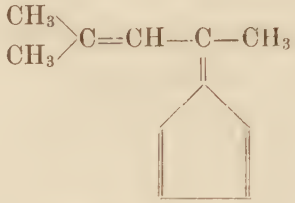
Es sind dies tief orangegelbe, im Vakuum unzersetzt destillierbare Öle, die in ihren Eigenschaften vollkommen dem Dimethylfulven gleichen. Da die Fulvene dieser Reihe zunächst kein weiteres Interesse boten, wurde auf die Darstellung weiterer Homologen verzichtet. Eine Probe von Cyclopentadiën mit Methylhexylketon ergab ein gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges, leicht verharzendes Öl.

1) Vgl. auch Knövenagel, Lieb. Ann. 311, 217.

2) Der Körper wurde, nachdem ich ihn bereits dargestellt hatte, inzwischen von Engler und Frankenstein in der schon citierten Arbeit kurz beschrieben. Verfasser nehmen die Zusammensetzung desselben ohne Analyse an.

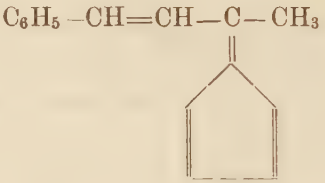
Mehr Interesse hatten, schon wegen der zu erwartenden Verschiebung der Farbe, die Kondensationsreaktionen mit ungesättigten und substituierten Ketonen, sowie die durch Kondensation von Cyclopentadiën mit Ketonsäuren vorauszusehenden Produkte. Leider trafen die gehegten Erwartungen zum grossen Teil nicht ein.

Mit Mesityloxyd kondensiert sich das Cyclopentadiën zu einem orangegelben Öl, dessen Analysen auf einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}$ hinweisen. Es dürfte diesem die Formel



zukommen.

Benzylidenaceton kondensiert sich unter den gleichen Bedingungen mit Cyclopentadiën zu einem tiefroten, in Wasser zu Boden sinkenden Öl, das allen Versuchen, es zum Krystallisieren zu bringen oder es zu destillieren, trotzte. In ihm liegt wahrscheinlich das erwartete normale Kondensationsprodukt



vor.

Die Hoffnung mit p-Nitrobenzylidenaceton zu besseren Resultaten zu gelangen ging nicht in Erfüllung, da dieses selbst bereits gegen Alkali sehr empfindlich ist und daher nur Schmieren resultierten.

Kondensationsversuche mit Benzylidenacetophenon, Phoron und Dibenzalaceton verliefen gleichfalls resultatlos.

Von substituierten Ketonen wurden Isonitrosoaceton, das Isonitrosoacetophenon und das p-Nitrobenzophenon zur Untersuchung herangezogen. Besonders das aus letzterem zu erwartende Reaktionsprodukt bot grosses Interesse, da ich durch Reduktion des eventuell entstehenden Nitrodiphenylfulvens zu einer neuen Base zu gelangen hoffte.

Trotz vielfacher Versuche gelang es jedoch nicht, das p-Nitrodiphenylfulven zu bekommen, dagegen lässt sich Cyclopentadiën leicht und verhältnismässig glatt mit Isonitrosoaceton kondensieren. Man erhält so das Natriumsalz eines Isonitrosodimethylfulvens, das als solches

nicht isoliert wurde, vielmehr gleich durch Ansäuern in den freien, in prächtig roten Nadeln krystallisierenden Isonitrosokörper

übergeführt wurde. Der Körper hat im allgemeinen die Eigenschaften eines Oxims; doch glückte es nicht, durch Abspaltung der Oximidogruppe den entsprechenden Aldehyd zu erhalten.

Der Versuch, das Isonitrosoacetophenon in analoger Weise mit Cyclopentadiën in Reaktion zu bringen, scheiterte an der Unlöslichkeit des Alkalisalzes des Isonitrosoacetophenons, das bei Zugabe von Alkali zu dem Gemisch der Komponenten sofort ausfällt und sich der Reaktion entzieht. Ähnliche Beobachtungen hat Herr Wieland[1]) bei der Nitrierung stark saurer Verbindungen, wie Dibenzoylmethan und Phloroglucin, durch Äthylnitrat und Natriumäthylat gemacht.

Bei der Kondensation von Cyclopentadiën mit Lävulinsäureester

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOR$$

waren von vornherein verschiedene Möglichkeiten der Reaktion vorauszusehen, je nachdem die Keton- oder Estergruppe, oder gleichzeitig beide mit dem Methylen des Cyclopentadiëns reagierten. Diese Produkte hätten in folgenden Formeln einen Ausdruk gefunden:

1. $CH_3—C(=C_5H_4)—CH_2—CH_2—COOR$

2. $CH_3—CO—CH_2—CH_2 . COH=C_5H_4$ [2])

3. $CH_3—C(=C_5H_4)—CH_2—CH_2—COH(=C_5H_4)$

Bringt man nun Lävulinsäureäthylester mit Cyclopentadiën und Natriumäthylat zusammen, so erhält man ein gelbes, alkalilösliches Öl, das im Laufe der Weiterverarbeitung, beim Aufnehmen in Ammoniak und Ausfällen mit verdünnten Säuren, sich in ein amorphes Pulver verwandelt, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Infolgedessen ist es schwer, sich ein Bild von der eingetretenen Reaktion zu machen. Wahrscheinlich reagierte die Ketongruppe mit

1) Dissert. München 1901.

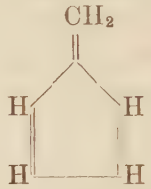
2) Oder die entsprechende Ketonformel.

dem Cyclopentadiën unter gleichzeitiger Verseifung des Esters zur Säure. Die feste, amorphe Säure stellt jedenfalls bereits ein unvollständiges Oxydationsprodukt des ursprünglichen Körpers dar.

Ein Versuch mit Brenztraubensäureester führte gleichfalls zu keinem Resultat.

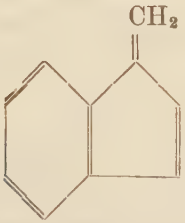
Kondensationsreaktionen des Cyclopentadiëns mit Aldehyden.

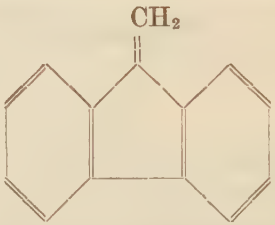
Das interessanteste Einwirkungsprodukt eines Aldehyds auf Cyclopentadiën wäre das durch Vereinigung von einem Molekül Formaldehyd und einem Molekül Cyclopentadiën unter Austritt von Wasser zu erwartende Fulven C_6H_6



gewesen. Dem Benzol isomer, nur durch die Anordnung der Doppelbindungen von diesem verschieden, hätte es das Material zu interessanten Vergleichen zwischen den beiden Kohlenwasserstoffen geliefert.

Ich nahm daher die bereits von Thiele in dieser Richtung angestellten Versuche wieder auf, konnte aber trotz Verwendung der verschiedenartigsten Kondensationsmittel und mannigfacher Modifikationen der Versuchsanordnung nur die Beobachtungen Thieles, Bildung eines gelben Öles, das sehr bald in einen gelben, unlöslichen, amorphen Körper übergeht, bestätigen. Bemerkenswert ist, dass es bis jetzt gleichfalls nicht gelang, das Benzofulven und das Dibenzofulven





zu erhalten. Diese Körper dürften sich, wenn überhaupt existenzfähig, durch eine beispiellose Unbeständigkeit auszeichnen. Bekanntlich sind bisher die analog zusammengesetzten Kohlenstoffchinone auch noch nicht dargestellt worden.

Des weiteren versuchte ich den Crotonaldehyd mit Cyclopentadiën in Reaktion zu bringen. Die beiden Körper vereinigen sich mit Hilfe von methylalkoholischem Kali zu einem roten Öl, das zum

Teil im Vakuum destillierbar ist. Eine Analyse des Körpers zeigte, dass er nicht, wie zunächst zu erwarten, ein Kohlenwasserstoff sondern sauerstoffhaltig ist. Uber die Natur dieses Körpers konnte auch seine Reduktion keinen Aufschluss geben. Es schienen, wie schon aus der roten Farbe hervorging, kompliciertere Reaktionen eingetreten zu sein, die vorerst nicht zu entwirren waren. Man muss in Betracht ziehen, dass der Aldehyd, wie dies auch beim Formaldehyd möglich ist, für sich vorher mit dem Alkali in Reaktion treten kann. Da der Körper an sich sehr unbeständig ist, auch seine Darstellung (Destillation mit der Quecksilberluftpumpe) einige Schwierigkeiten bot, so wurde auf seine weitere Bearbeitung verzichtet, um vorerst die Einwirkung einiger aromatischer Aldehyde auf das Cyclopentadiën zu studieren, um so mehr, als dabei zum Teil krystallisierte Produkte erhalten wurden.

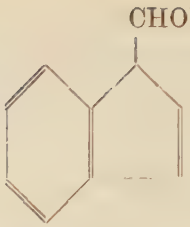
Bei der von Herrn Prof. Thiele veranlassten Wiederholung der Versuche, Benzaldehyd mit Cyclopentadiën zu kondensieren, bei denen dieser Forscher einen roten Körper vom Smp. 31°, das vermutliche Phenylfulven, isoliert hatte, fand Herr Albrecht[1]) unter den Reaktionsprodukten einen bei 179° schmelzenden, orangeroten Körper, dessen Analysen auf die Formel $C_{26}H_{22}O_2$ stimmten, d. h. auf einen Körper, der durch Vereinigung von einem Molekül Cyclopentadiën und drei Molekülen Benzaldehyd unter Austritt vom einem Molekül Wasser entstanden aufzufassen war. Es lag nun nahe, an eine Addition von Benzaldehyd, an das zuerst enstandene Phenylfulven

zu denken. Allein, mit dieser Annahme wäre die tiefe Färbung des Körpers nicht zu vereinen gewesen.

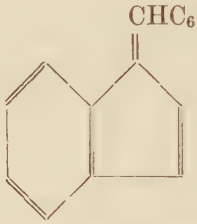
Eine Erklärung für diese rätselhafte Erscheinung boten schliesslich die Beobachtungen an dem sich in vieler Beziehung dem Cyclopentadiën analog verhaltenden Inden.

Wie schon erwähnt, hatte Markwald die Kondensationsfähigkeit dieses Körpers festgestellt. Er hatte durch Kondensation von Inden mit Benzaldehyd und Äthylat einen intensiv gelb gefärbten Körper erhalten, dem er die Formel

1) Privatmitteilung.

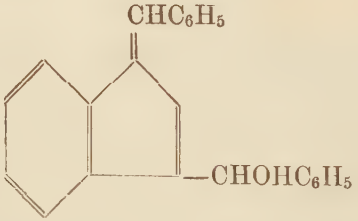


erteilte. Thiele[1]) schien eine derartige Zusammensetzung im Widerspruch mit der starken Färbung zu stehen. Durch erneute Analysen wies er dann nach, dass diesem Körper die Bruttoformel $C_{23}H_{18}O$ und nicht $C_{16}H_{14}O$ zukommt, und zeigte gleichzeitig, dass neben diesem Körper, der durch Kondensation von einem Molekül Benzaldehyd mit Inden und gleichzeitiger Addition eines Moleküles Benzaldehyd entstanden sein musste, ein zweiter Körper, das Analogon zum Phenylfulven, das Benzylideninden



entstanden war. Auch mit Zimmtaldehyd liefert das Inden, wie er feststellte, zwei den eben beschriebenen Reaktionsprodukten entsprechend zusammengesetzte Körper.

Herr Bühner[2]), der mit der weiteren Untersuchung dieser Verhältnisse beim Inden betraut wurde, stellte nun fest, dass dem Markwald'schen Kondensationsprodukt die Formel folgenden Oxybenzylbenzylidenindens

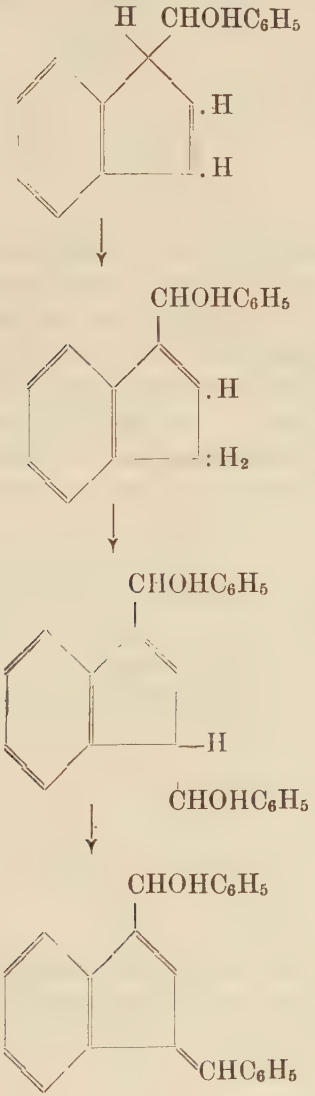


zukommt, und dass dieses Produkt nicht aus Benzylideninden und Benzaldehyd darstellbar ist. Er wies ferner an der Hand eines reichen experimentellen Materials nach, dass im Inden die Doppelbindungen

1) Ber. 33, 3395.
2) Dissert. München 1902.

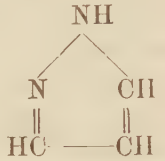
keinen festen Ort haben, sich vielmehr in Oscillation befinden. Infolgedessen war die Entstehung des Oxybenzylbenzylidenindens folgendermassen zu deuten:

Das Inden addiert zunächst ein Molekül Benzaldehyd, darauf unter vorausgegangener Verschiebung der Doppelbindung ein zweites Molekül Benzaldehyd, bis endlich unter dem Einfluss des Alkalis Wasserabspaltung eintritt. Der Verlauf der Reaktion findet in folgenden Formelbildern einen Ausdruck:

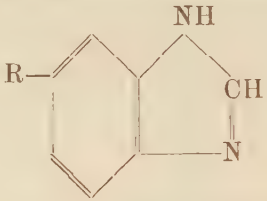


Tritt die Wasserabspaltung schon nach der ersten Benzaldehydaddition ein, dann resultiert das Benzylideninden.

Auch Knorr[1]) hat für das Pyrazol



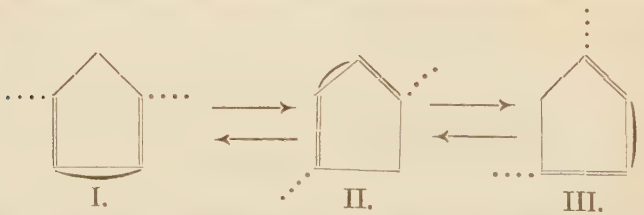
und O. Fischer[2]) für das Benzimidazol vom Typus



Körper, die in der Anordnung der Doppelbindungen vollkommen dem Cyclopentadiën und Inden gleichen, nachgewiesen, dass die Doppelbindungen des Fünfringes keinen festen Ort haben.

Für das Cyclopentadiën ist nach diesem a priori ein Oscillieren der Doppelbindungen sehr wahrscheinlich. Analog dem Bindungswechsel beim Inden könnte man hier annehmen, dass zunächst die eine der beiden Doppelbindungen auf die andere, nach der Seite der Methylengruppe zuwandert, im nächsten Moment dann die zweite Doppelbindung die gleiche Bewegung wie die erste ausführt und sich auf diese aufschliesst. Da wir uns nun das Wesen der Oscillation in einer schwingenden Bewegung vorzustellen pflegen, so wird dieser eben geschilderte Zustand eine Endlage der Bewegung darstellen, durch welche hindurch die gleiche Bewegung in umgekehrtem Sinne rückwärts verläuft.

Man kann sich dies in folgender Weise schematisch vergegenwärtigen:

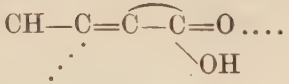


Eine derartige Wanderung der doppelten Bindung würde an die leichte Umwandlung der $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren in $\alpha\beta$-unge-

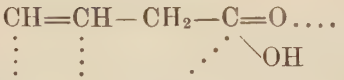
1) Lieb. Ann. 279, 188.

2) Ber. 34, 4202.

sättigte Säuren erinnern, die Thiele damit erklärt, dass das System



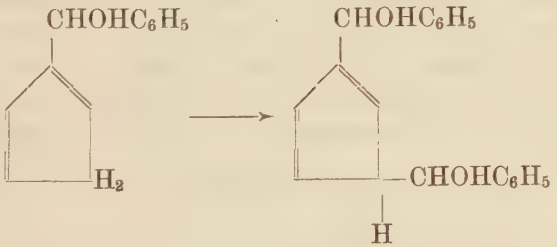
gesättigter ist, als



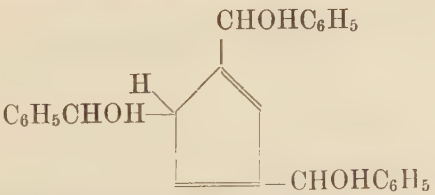
In unserem Falle sind die Systeme II und III nicht weniger gesättigt als I, daher ihre Existenz in gleicher Weise begünstigt.

Lassen wir also Benzaldehyd auf das Cyclopentadiën einwirken, so tritt zuerst eine Addition von Benzaldehyd, oder besser eine Addition des Cyclopentadiëns, an die Carbonyldoppelbindung des Aldehyds ein:

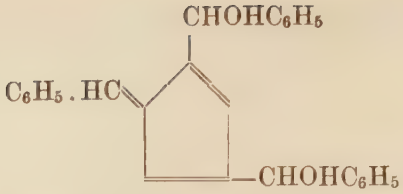
darauf findet Umlagerung und wiederum eine Addition an Benzaldehyd statt.



Die Wanderung der Doppelbindungen schreitet dann weiter fort und würde bei nochmaliger Addition an Benzaldehyd zu der Formel



führen, doch nun erfolgt unter dem Einfluss des verwendeten Alkalis Wasserabspaltung und es resultiert als Endprodukt der Reaktion der Körper:

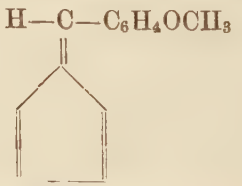


Dioxydibenzylphenylfulven.

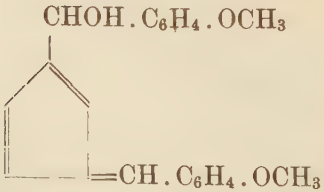
Sind diese Ansichten richtig, dann darf man aus ihnen folgern, dass bei der fortwährenden Anwesenheit des Alkalis auch schon in den einzelnen, der Bildung des Endproduktes vorausgehenden Phasen Wasserabspaltung eintreten müsse. Derartig zu erwartende Verbindungen wären in den neben dem festen Körper entstehenden schmierigen Produkten zu vermuten. Es gelang jedoch nicht, sie zu isolieren. Der daraus von Thiele durch Wasserdampfdestillation erhaltene Körper vom Smp. 31° erwies sich als in so hohem Grade unbeständig, dass er nicht zur Analyse gebracht werden konnte.

Ich unternahm es daher, die analoge Reaktion mit dem Anisaldehyd, der im allgemeinen bei einem dem Benzaldehyd gleichen Verhalten Verbindungen mit höherem Schmelzpunkt liefert, auszuführen.

Es gelang mir in der That, einen dem Benzylideninden entsprechenden, sowie einen dem Oxybenzylbenzylideninden analogen Körper zu isolieren, während ich den durch Reaktion von drei Molekülen Anisaldehyd und einem Molekül Cyclopentadiën zu erwartenden Körper nicht darstellen konnte. Den beiden Körpern, die als p-Methoxyphenylfulven und Oxyanisyl-p-Methoxyphenylfulven zu bezeichnen sind, wäre aus den oben entwickelten Gründen die Formel



und



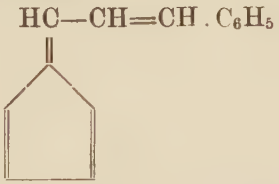
zuzuschreiben.

Die hier geschilderten experimentellen Beobachtungen könnte man allerdings auch durch andere Annahmen erklären; so könnte

man sich die Bewegung der beiden Doppelbindungen gleichzeitig erfolgend vorstellen, auch könnte man statt der schwingenden Bewegung an ein Kreisen der Doppelbindungen denken. Man würde so zu anderen Vorstellungen der Konstitution dieser Körper kommen, doch auch dann ist daran festzuhalten, dass es die Beweglichkeit der Doppelbindungen ist, die das Eintreten der Reaktion erklärlich macht, ein Umstand um so bemerkenswerter, als Knövenagel[1]) durch die Annahme einer Oscillation den gesättigten Charakter des Benzols zu erklären suchte.

Die soeben beschriebenen Reaktionen geben interessante Aufschlüsse über den Mechanismus der Kondensationsreaktionen. Sie bestätigen deutlich, dass derartige Reaktionen auf zuerst eintretende Additionsreaktionen zurückgeführt werden müssen.

Ich habe dann ferner den Zimmtaldehyd mit Cyclopentadiën kondensiert, konnte aber in diesem Falle nur die Bildung eines Reaktionsproduktes und zwar die eines Kohlenwasserstoffes konstatieren. Dem Körper, der durch Zusammentritt je eines Moleküls Cyclopentadiën und Zimmtaldehyd unter Wasserabspaltung entsteht, kommt die Formel eines β-Styrylfulvens



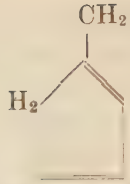
zu. Er stellt den tiefst gefärbten der bisher bekannten Kohlenwasserstoffe dar.

Aus Cyclopentadiën und Furfurol konnte ich keine charakterisierte Verbindung erhalten.

Reduktionsversuche mit Aluminiumamalgam.

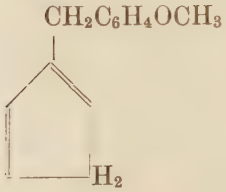
Zur näheren Ermittelung der Konstitution, besonders der bei der Kondensation zwischen Anisaldehyd und Cyclopentadiën erhaltenen Produkte, schien mir die Reduktion dieser Körper geeignet. Es war z. B. zu erwarten, dass das Methoxyphenylfulven unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in einen Körper von der Konstitution

1) Lieb. Ann. 311, 226.



übergehen würde, entsprechend folgender Anordnung der Partialvalenzen:

Auch die Formel



für das Reduktionsprodukt wäre vielleicht diskutabel.

Beide Formeln würden eine Kondensationsfähigkeit des entstandenen Körpers bedingen. Eine solche vorausgesetzt, wäre dann der weitere Weg der Konstitutionsbestimmung der gleiche gewesen, den Bühner beim Inden eingeschlagen hat.

Der experimentellen Durchführung dieser Idee stand die schwierige Isolierbarkeit des Methoxyphenylfulvens in grösserer Menge im Wege. Doch gelang es mir immerhin, durch Reduktion des bei der Kondensation von Anisaldehyd mit Cyclopentadiën entstehenden Körpergemisches ein Reduktionsprodukt zu isolieren, das der Analyse nach den gesuchten Körper darstellt.

Allein eine Kondensationsfähigkeit dieses Körpers konnte nicht mit voller Sicherheit festgestellt werden [1]).

Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Reaktion in anderem Sinne, als die obigen Formeln es darstellen, verläuft.

Die Reduktion wurde mit Aluminiumamalgam durchgeführt. Die Konstatierung dieser Thatsache war dadurch höchst interessant, als Wislicenus [2]), der das Aluminiumamalgam zuerst als Reduktionsmittel in die Praxis einführte, dabei besonders hervorhebt, dass es „nicht geeignet ist zur Hydrierung aromatischer Kerne oder Doppel-

1) Vergl. experim. Teil.

2) J. f. pr. Chem. 54, 18.

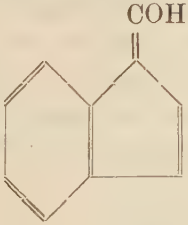
bindungen in offenen Kohlenstoffketten". Bekanntlich ist die Additionsfähigkeit der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindungen für Wasserstoff sehr gering. Tritt sie nun hier ein, so wäre es unangebracht, den Grund dafür in der Art des Reduktionsmittels zu suchen.

Zur Feststellung dieser Ursache habe ich daher eine Reihe der Fulvene der gleichen Reaktion unterworfen. Obgleich ich nicht in allen Fällen die erhaltenen Reduktionsprodukte isolieren konnte, so kommt doch hier zur Beurteilung der Frage, ob überhaupt Reduktion eintritt, der Umstand zu gute, dass die tief gefärbten Fulvene bei der Reduktion entfärbt werden, die Beendigung der Reaktion also an dem Verschwinden der Färbung erkannt werden kann.

Das Dimethylfulven ist nicht durch Aluminiumamalgam reducierbar, dagegen liessen sich Isonitrosodimethylfulven, die Reaktionsprodukte des Crotonaldehyds, Benzaldehyds, Anisaldehyds und Zimmtaldehyds mit Cyclopentadiën sowie der Cyclopentadienoxalester unter Entfärbung reducieren.

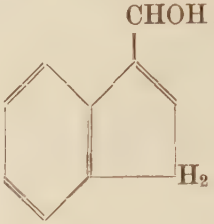
Als isolierbar erwiesen sich ausser dem schon besprochenen Anisylcyclopentadiën das Reduktionsprodukt des Phenylfulvens und des Cylcopentadiënoxalesters. Während von ersterem, das wie das Anisylcyclopentadiën durch direkte Reduktion der bei der Kondensation erhaltenen Rohprodukte dargestellt wurde, keine genau stimmenden Analysen erhalten wurden, liess sich der an sich äusserst unbeständige und auch als Natriumsalz nur schwierig zu behandelnde Cyclopentadiënoxalester relativ leicht zu einem im Vakuum destillierbaren, fast farblosen Öl reducieren, aus dessen Analyse die Aufnahme zweier Wasserstoffatome hervorgeht. Damit war der Beweis erbracht, dass in dem bei der Kondensation von Cyclopentadiën und Oxalester erhaltenen roten Natriumsalz thatsächlich ein solches des Cyclopentadiënoxalesters vorliegt. Betreffs der Konstitution dieses Reduktionsproduktes, das man als Cyclopentadiënoxyessigsäureester bezeichnen kann, gelten dieselben Erwägungen, wie bei dem des Methoxyphenylfulvens.

Herrn Rüdiger[1]) gelang es, den Indenoxalester

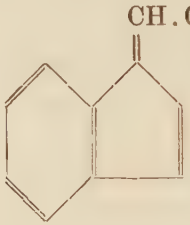


1) Privatmitteilung.

gleichfalls mit Aluminiumamalgam zu reducieren. Er erhielt den Indenoxyessigsäureester,



der, mit alkoholischem Kali behandelt, Wasser abspaltet und in die Benzofulvencarbonsäure



übergeht. Der Versuch aus dieser durch Kohlensäureabspaltung zum Benzofulven zu gelangen, führte zu keinem Resultat, dagegen zeigte sie sich nach neuerlicher Reduktion noch kondensationsfähig.

Ich versuchte beim Cyclopentadiënoxalester auf dem gleichen Wege vorwärts zu kommen. Er zeigte sich indessen nicht gangbar, da die unter dem Einfluss von alkoholischem Kali aus dem Cyclopentadiënoxyessigsäureester entstehende braune Säure nicht beständig war.

Im allgemeinen erwies sich also die Reduktion als Methode zur Konstitutionsermittelung nicht geeignet. Man wird sich zu diesem Zweck der ungleich mühevolleren Arbeit der Aboxydation jedes einzelnen Körpers unterziehen müssen.

Im übrigen geht aus meinen Untersuchungen hervor, dass das Aluminiumamalgam sehr wohl Kohlenstoffdoppelbindungen zu reduciren vermag, vorausgesetzt, dass diese negativen Gruppen benachbart sind, resp. mit den benachbarten Kohlenstoffatomen längere Systeme konjugierter Doppelbindungen bilden. Es stimmt dies vollkommen mit der Ansicht Thieles[1]), „dass bei längeren Systemen konjugierter Doppelbindungen die Reaktionsfähigkeit an den Enden des Systems gesteigert ist", überein.

---

1) Lieb. Ann. 306, 102.

Beobachtungen der Herren Bühner[1]), Rüdiger[2]) und Henle[3]) beim Inden und Fluoren führen zu demselben Schluss. Letzterem gelang es auch, im Zimmtsäureester, den Wislicenus durch Aluminiumamalgam nicht reduciren konnte, die Doppelbindung zu hydrieren.

Versuche zur direkten Alkylierung des Cyclopentadiëns.

Nachdem sich die Methode von Nef[4]) zur Alkylierung von Methylengruppen, die durch benachbarte negative Radikale hinreichend aufgelockert sind, als ausserordentlich brauchbar erwiesen hatte, nachdem sie im besonderen die Einführung von Alkylresten in das Inden[5]) und Fluoren[6]) ermöglicht hatte, war zu erwarten, dass sie auch beim Cyclopentadiën zu einem gleichen Resultate führen würde. Diese Hoffnung erwies sich indessen als trügerisch. Es gelang mir nicht, ein alkyliertes Cyclopentadiën zu isolieren. Dieser Misserfolg dürfte zum grossen Teil der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Cyclopentadiëns gegen Alkali, die bereits die Entdecker des Cyclopentadiëns hervorhoben, zuzuschreiben sein; auch die leichte Polimerisation des Cyclopentadiëns macht sich störend bemerkbar.

Ein Versuch, vom Cyclopentadiënkalium aus durch Umsetzung mit Benzylchlorid zu dem gewünschten Körper zu gelangen, verlief gleichfalls erfolglos[7]).

Einige Reaktionen des Dimethylfulvens.

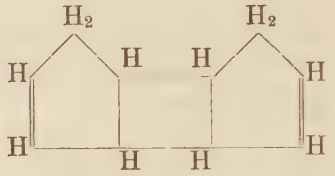
Zur Kenntnis des Dimethylfulvens ist zunächst nachzutragen, dass es in vollkommen reinem Zustand beim Abkühlen leicht in schönen gelben Nadeln erstarrt, die bei etwa 4° wieder schmelzen. Lässt man das Dimethylfulven einige Monate hindurch in gut verschlossenen Gefässen stehen, so scheiden sich jetzt beim Abkühlen neben den Dimethylfulvenkrystallen farblose Krystalle ab, die isoliert und umkrystallisiert den Smp. 83° zeigen. Sie stellen ein Polymeres des Dimethylfulvens dar und zwar, wie die Molekulargewichtsbestim-

---

1) Dissert. 1902.
2) Privatmitteilung.
3) Dissert. 1902.
4) Lieb. Ann. 310, 316.
5) Markwald, Ber. 33, 1504. — Bühner. Dissert.
6) Henle, Dissert.
7) Weissgerber, Ber. 34, 1659, gelang es, das aus Fluorenkalium und Benzylchlorid entstehende Umsetzungsprodukt zu fassen.

mung ergiebt, ist das Molekül dieses Körpers doppelt so gross als das des Dimethylfulvens. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet der Körper wieder Dimethylfulven zurück. Er erinnert also in seinen Eigenschaften sehr stark an das von Krämer und Spilker untersuchte Polymere des Cyclopentadiëns, an das Dicyclopentadiën, das vor diesen bereits Roscoe[1]), sowie Etard und Lambert[2]) in Händen hatten.

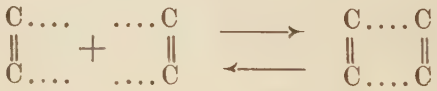
Krämer und Spilker schreiben dem Dicyclopentadiën die Formel



zu. Als Belege dafür führen sie die Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens an, die auf eine Formel mit zwei intakten Doppelbindungen hinweist. Auch die Additionsfähigkeit von zwei Molekülen Halogen, die jedoch zu keinem isolierbaren Produkte führt, ist mit einer derartigen Formel in Einklang zu bringen. Allein, die Haupteigenschaft des Dicyclopentadiëns, der leichte Zerfall in das Cyclopentadiën, findet durch die Annahme eines Tetramethylenringes keine Erklärung.

In seiner bereits mehrfach erwähnten Annalenarbeit spricht Thiele[3]) den Gedanken aus, dass „vielleicht auch Verbindungen existieren, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch Partialvalenzen ungesättigter Komplexe aufrecht erhalten wird". Er fährt dann weiter fort, unter Hinweis auf das Metastyrol: „Solche Verbindungen müssten sich verhalten wie gesättigte, müssen aber leicht wieder in ungesättigte Moleküle zerfallen."

Schematisch:



Obgleich ich nicht behaupten möchte, dass wir es hier im Dicyclopentadiën mit einer derartigen Verbindung zu thun haben, so will ich doch darauf hinweisen, dass eine derartige Formel für das

1) Lieb. Ann. 232, 348. J. of the chem. Soc. 47, 669.
2) Compt. rend. 112, 945.
3) Lieb. Ann. 306, 92 Anm.

Dicyclopentadiën im allgemeinen ein gleiches chemisches Verhalten wie die von Krämer und Spilker aufgestellte bedingen, jedoch auch dem leichten Zerfall des Moleküls vollkommen Rechnung tragen würde.

Was nun das Bisdimethylfulven anbetrifft, so scheint mir sein Verhalten einen engen Zusammenhang seiner Konstitution mit der des Dicyclopentadiëns zu dokumentieren, doch wäre es nach Vorstehendem verfrüht, bereits jetzt eine Formel dafür aufzustellen.

Aus der Konstitutionsformel des Dimethylfulvens geht hervor, dass in ihm, ähnlich wie im Aceton, zwei Methylgruppen einer Doppelbindung benachbart sind. Man kann daher hier wie beim Aceton, wenn auch nicht in gleichem Masse, eine auflockernde Wirkung dieser Doppelbindung auf die Methylgruppen vermuten. Das Dimethylfulven zeigt auch einige Reaktionen, die auf eine derartige Wirkung hindeuten. Es vermag sich z. B. mit Aceton oder Benzaldehyd bei Gegenwart von Alkali, ohne dass der Fulvencharakter geändert wird, zu vereinigen. Beim Aceton speziell scheint zunächst Addition zweier Moleküle Aceton einzutreten, darauf diese Reaktion weiter unter Wasserabspaltung und Ringschluss zu einem Tetrahydro-γ-pyronderivat zu führen. Es würde dies an das Verhalten mancher Ketone, wie Diäthylketon u. a. erinnern. Das Einwirkungsprodukt des Benzaldehyds ist amorph, das des Acetons ein oranges, vakuumdestillierbares Öl, das auch unter Umständen fest zu erhalten ist, mit vollkommenen Fulveneigenschaften. Auch mit Oxalester, sowie Äthylnitrit und Natriumäthylat tritt Reaktion ein; diese führt aber nicht zu fassbaren Produkten.

Versetzt man Dimethylfulven mit Eisessig, so tritt nach einiger Zeit die Bildung eines weissen Niederschlages ein. Ein gleicher Niederschlag entsteht beim Vermischen von Dimethylfulven und Essigsäureanhydrid. Die Ausscheidungen sind amorph und nicht zum Krystallisieren zu bringen. Sie dürften vielleicht Additionsprodukte von Essigsäure an Dimethylfulven darstellen[1]). Ähnliche amorphe, helle Niederschläge entstehen mit Eisessig-Schwefelsäure sofort, mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung nach einigem Stehen. Mit Pikrinsäurelösung gibt Dimethylfulven einen braungelben, amorphen Körper, in dem wahrscheinlich ein Pikrat des Kohlenwasserstoffs vorliegt.

Über die Färbung der Fulvene.

Die im vorhergehenden besprochenen Fulvene sind sämtlich intensiv gefärbt. Auch die Kondensationsprodukte des Indens und

1) Addition von Essigsäure an Kohlenstoffdoppelbindungen sind schon öfters beobachtet werden. Vergl. Lieb. Ann. 256, 322; 319, 157 u. a.

Fluorens, die man als Derivate des Benzo- und Dibenzofulvens betrachten kann, zeigen mehr oder minder Eigenfarbe. Man ist daher gezwungen, den Grund dieser Erscheinung in der eigenartigen Konstitution dieser Körper zu suchen. Sie alle weisen in ihrem Bau ein System sog. „gekreuzter Doppelbindungen“ auf, und Thiele betrachtet dieses als den Träger der färbenden Eigenschaft. Stellt man sich die Fulvenderivate in einer Tabelle zusammen, so lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen:

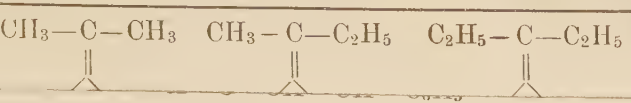
Die Färbung ist im Einklang mit der grösseren Reaktionsfähigkeit des Cyclopentadiëns bei den Cyclopentadiënderivaten am tiefsten und nimmt über das Inden zum Fluoren ab. Während das Phenylfulven intensiv rot gefärbt ist, besitzt das Benzalfluoren nur noch in Lösung oder in geschmolzenem Zustande eine schwache Gelbfärbung. In dem Masse also, als die Doppelbindungen im Fünfring ihren aliphatischen Charakter verlieren und Bestandteile der Benzolkerne, d. h. gesättigter werden, verringert sich auch ihre farbebedingende Wirkung. Die Farbe ist demnach an die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen gebunden. Andererseits sehen wir mit einer weiteren Verlängerung der Kette der konjugierten Doppelbindungen eine Vertiefung der Farbe Hand in Hand gehen. So ist das Dimethylfulven orange, Methoxyphenylfulven rot, Styrylfulven endlich blaurot. Desgleichen sind beim Inden und Fluoren die Zimmtaldehydkondensationsprodukte stärker gefärbt als jene des Benzaldehyds oder Anisaldehyds. Aus alledem geht hervor, dass auch die Doppelbindungen im Benzol, die in dessen sonstigem Verhalten nicht als solche in Reaktion treten, hier als an der Erzeugung der Farbe beteiligt gedacht werden müssen.

Ähnliche Verhältnisse sind ja auch bei anderen Verbindungen beobachtet worden. Es sei hier nur daran erinnert, dass z. B. beim Rosanilin der Wirkungswert einer eingeführten Phenylgruppe nicht von sechs Methylgruppen übertroffen wird. Diesem entspricht die rasche Verschiebung der Farbe von Violett nach Blau bei weiterem Eintritt von Phenyl. Triphenylrosanilin ist bereits rein blau gefärbt.

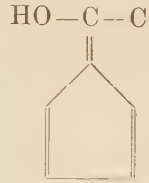
Der Farbenunterschied zwischen den Benzyliden- und Anisylidenverbindungen, der beim Fluoren am markantesten hervortritt, entspricht der Wirkung der Methoxylgruppe als Auxochrom. Aus dem Vergleich von Methylphenylfulven und Diphenylfulven ist ferner zu schliesen, dass die Verlängerung der Kette der Doppelbindungen nach zwei Seiten keine wesentliche Änderung der Farbe hervorzubringen

Übersichtstabelle der Färbung bei den Fulvenen.

Fulvene

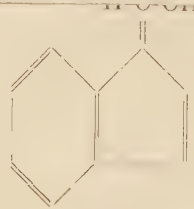


β-Styrylfulven
blaurot

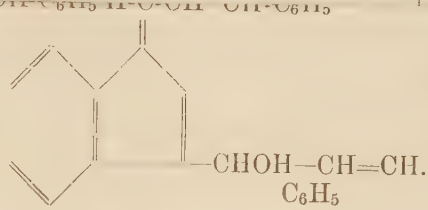


Cyclopentadiënoxalester ? - orange.
Cyclopentadiënoxalesternatriumsalz rot.

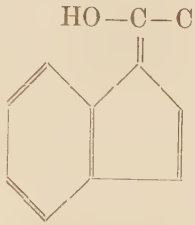
Benzofulvene



Cinnamylideninden
gelbrot.

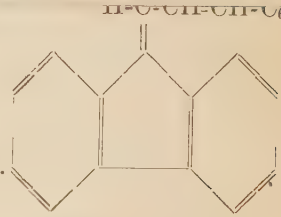


gelb.

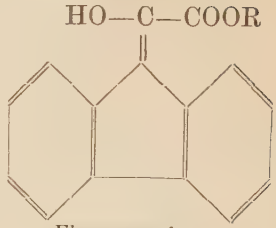


Indenoxalester orange.
Indenoxalesternatriumsalz grün.

Dibenzofulvene

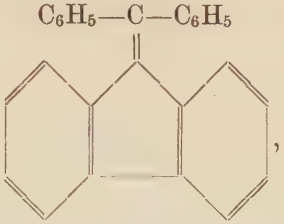


Cinnamylidenfluoren
gelb.

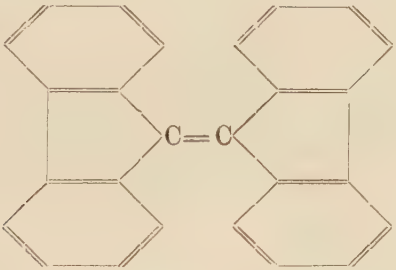


Fluorenoxalester
intensiv gelb.
Fluorenoxalesternatrium-
salz gelb.
Fluorenoxalsäure gelb.

im stande ist. Dies beweist auch das dem Diphenylfulven zu vergleichende Biphenyldiphenylenäthen [1])



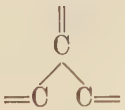
das ebenso wie das Benzalfluoren nur in Lösung gelb ist. Dagegen ist das Dibiphenylenäthen [2]),



wo die Doppelbindungen der Phenyle durch das Zusammenschliessen der beiden Phenylreste zu einem zweiten Fluorenrest einen Teil ihres aromatischen Charakters eingebüsst haben, wieder rot gefärbt.

Bemerkungen über die Färbung organischer Verbindungen im allgemeinen.

Nach den Erfahrungen bei den Fulvenen liegt die interessante Frage sehr nahe, ob und wie weit die Atomgruppierung



auch in Verbindung mit anderen mehrwertigen Elementen ihren chromophoren Charakter dokumentiert.

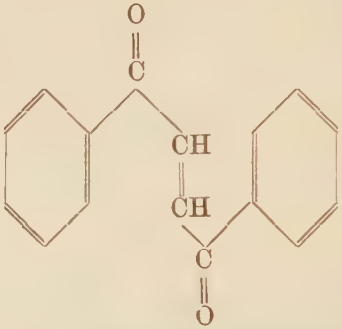
Es würde den Rahmen dieser Arbeit bei weitem übersteigen, die hierhergehörigen Beispiele eingehender zu besprechen, doch sei es mir gestattet, einige davon zu citieren.

1) Kaufmann, Ber. 29, 73. — Klinger und Lonnes, Ber. 29, 739, 2157.

2) de la Harpe und van Dorp, Ber. 8, 1048. — Graebe, Ber. 25, 3146, Lieb. Ann. 291, 1.

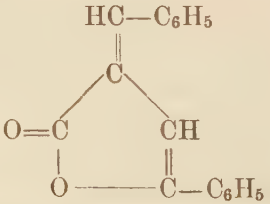
Es wurde schon eingangs darauf hingewiesen, dass Verbindungen vom Typus

in der Regel gefärbt sind und auch bereits eine Ausnahme angeführt. Repräsentanten dieser Reihe finden wir im Phoron, Chinon u. a. Man könnte hierher auch das von Paal und Schulze[1]) dargestellte Dibenzoyläthylen



rechnen, das intensiv gelb gefärbt ist. Doch treten hier schon Komplikationen insofern auf, als auch ein zweites, damit cis-Isomeres, bekannt ist, das farblos ist. Die gelbe Modifikation ist durch Bestrahlung im Sonnenlichte in die farblose überführbar.

Ersetzen wir in obigem Schema die Kohlenstoffatome nach einander weiter durch Sauerstoff, so kommen wir zunächst zu Verbindungen, wie sie unter anderen die Kondensationsprodukte gewisser ungesättigter Laktone[2]) mit aromatischen Aldehyden darstellen, z. B.



Benzalphenylcrotonlakton[3]). Diese Körper sind durchwegs gefärbt.

1) Ber. 35, 168.
2) Vergl. vorn.
3) Knell, Dissert. — Thiele, Lieb. Ann. 306, 157.

Auch die dem eben erwähnten Lakton analoge Dibenzalpropionsäure

$$C_6H_5—CH=C(CO.OH)—CH=CH—C_6H_5$$

ist gelb gefärbt, doch ist gleichfalls eine farblose Säure bekannt.[1])

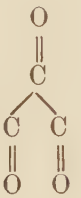
Ein willkommenes Beispiel bietet auch die Dibenzalbernsteinsäure[2]), die in drei isomeren Formen auftreten kann. Sie liefert ein citronengelbes Anhydrid, das bei der Insolation einer jodhaltigen Benzollösung in zwei farblose Isomere übergeht. Desgleichen existieren von der α-Benzal-γ-diphenylitaconsäure zwei Formen. Die eine ist gelb gefärbt und bildet ein rotes Anhydrid, die andere ist wie ihr Anhydrid farblos. Auch hier werden die farblosen Modifikationen durch Belichtung der gefärbten Verbindung in jodhaltiger Benzollösung erhalten. Stobbe, der diese Verbindungen darstellte, führt diese Verschiedenheiten auf eine Raumisomerie zurück und giebt z. B. den Benzaldiphenylitaconsäuren folgende Formeln:

$$C_6H_5.C.C_6H_5 \quad\quad C_6H_5.C.C_6H_5$$
$$\| \quad\quad\quad\quad \|$$
$$COOH—C—C—COOH \quad \text{und} \quad COOH—C—C—COOH$$
$$\| \quad\quad\quad\quad \|$$
$$C_6H_5.C.H \quad\quad H.C\,C_6H_5$$

Er schliesst daraus, dass die Farbe in irgend einer Weise mit der Anordnung der Atome im Raum zusammenhängen müsse.

Vielleicht darf man annehmen, dass mit der verschiedenen räumlichen Configuration ein Wechsel des Wertes der Doppelbindungen, d. h. der Verteilung der freien Partialvalenzen, stattfindet; haben wir doch bei den Fulvenen gesehen, dass die Farbe sehr wesentlich von der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen abhängt.

Vertreter der Atomgruppierung

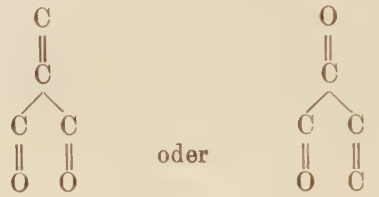


1) Günther, Dissert. 1902.

2) Centralbl. 1900, II, 562.

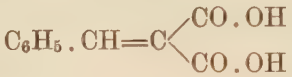
finden wir in den wenigen bisher bekannten 1,2,3-Triketonen und Ketonsäuren. Sie besitzen die charakteristische Eigenschaft, wie das Chloral mit mindestens einem Molekül Wasser zusammen zu krystallisieren und dann farblos zu sein, wasserfrei dagegen eine gelbe bis rötliche Färbung[1]) aufzuweisen.

Ferner wäre hier eine Reihe von Verbindungen zu besprechen, die die Gruppen

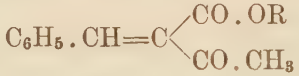


in ihrem Bau führen.

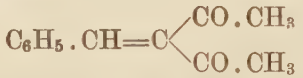
Verbindungen der ersten Art werden repräsentiert in der Benzalmalonsäure:



Diese ist allerdings wie der Benzylidenacetessigester



und das Benzylidenacetylaceton



farblos. Bei einer Verlängerung der Kette der Doppelbindungen tritt jedoch, wie bei den Fluorenderivaten, Färbung ein. So ist die Cinnamylidenmalonsäure

in einer tief citronengelben Form bekannt[2]). Die ihr entsprechende Cinnamenylacrylsäure

---

1) Sachs und Barschall, Ber. 34, 3048.

2) Die gelbe Form ist wie jene des Dibenzoyläthylens durch Sonnenlicht ohne weiteres in die farblose überführbar. Ber. 28, 1439. Paal und Schulze scheinen diesen Präzedenzfall übersehen zu haben.

$$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO . OH$$

ist, wie zu erwarten, nicht gefärbt. Dagegen ist die Piperonylenmalonsäure [1])

$$CH_2O_2 : C_6H_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}C\begin{matrix}CO . OH\\CO . OH\end{matrix}$$

wie ihr Diäthylester intensiv gefärbt.

Ebenso finden wir in den Körpern, die nach dem zweiten, nur durch die Stellung des Sauerstoffs verschiedenen Typus gebaut sind, dieselben Verhältnisse wieder.

Piperonylvinylketocarbonsäure [2])

$$CH_2O_2 : C_6H_3 . CH{=}CH{-}CO{-}CO . OH$$

ist gelb, Piperonylenbrenztraubensäure [3])

$$CH_2O_2 : C_6H_3 . CH{=}CH . CH{=}CH . CO . CO . OH$$

ist ziegelrot.

Auf den Ersatz des Sauerstoffs durch Stickstoff oder Schwefel in obigen Systemen soll hier nicht näher eingegangen werden, da die Gruppen C=S und C=N an sich sehr starke chromophore Eigenschaften zu besitzen scheinen. Doch könnte man auch gefärbte Verbindungen wie

$$(CH_3)_2N . C_6H_4 . \underset{\|}{\overset{S}{C}} . C_6H_4 . N(CH_3)_2$$

oder das Auramin

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}\underset{\|}{\overset{NH}{C}}{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2$$

hier einreihen. Die analoge Sauerstoffverbindung, das Tetramethyldiamidobenzophenon ist an sich kaum gefärbt, doch färbt es tannierte Baumwolle schwach gelb.

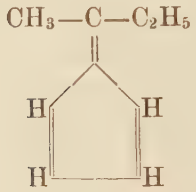
Diese wenigen angeführten Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, dass hier in der That eine mit mehr oder minder Ausnahmen giltige Regel vorzuliegen scheint, über deren nähere Bedingungen ein Studium in dieser Richtung erst noch Aufklärung bringen muss.

---

1) Ber. 28, 1189.
2) Ber. 28, 1192.
3) Ibid.

Experimenteller Teil.

Methyläthylfulven [1]).



Man löst 2,4 g Natrium in 35 ccm wasserfreien Alkohol und lässt zu der erkalteten Lösung langsam ein Gemisch von 6,6 g Cyclopentadiën und 7,2 g Methyläthylketon zutropfen. Die Masse erwärmt sich (daher kühlt man gelinde) und färbt sich braun. Nach einer halben Stunde wird die dunkelbraune Lösung in Wasser gegeben und das sich ausscheidende orangegelbe Öl in Äther aufgenommen. Man destilliert den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Vakuumdestillation. Nach zweimaligem Destillieren ist der Körper vollkommen rein. Er siedet unter einem Druck von 13 mm bei 62,5°.

0,1626 g Substanz gaben 0,5360 g CO_2 und 0,1479 g H_2O.

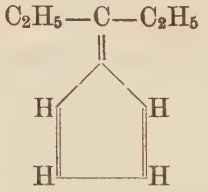
Berechnet für C_9H_{12}:	Gefunden:
C 90,00 %	89,92 %
H 10,00	10,18

Das Methyläthylfulven ist ein lebhaft orangegelb gefärbtes Öl von eigentümlichem, dem Dimethylfulven ähnlichem Geruch. Wie

1) Vergl. Ber. 34, 2937.

dieses ist es mit Atherdämpfen flüchtig; an der Luft verharzt es sehr leicht. Wie Dimethylfulven giebt es mit Eisessig-Schwefelsäure eine rote Farbreaktion und eine helle Fällung.

Diäthylfulven.



5,6 g Cyclopentadiën werden mit 7,3 g frisch destilliertem Diäthylketon vereinigt. Diese Mischung lässt man langsam unter Kühlung in eine erkaltete Lösung von 3 g Natrium in 40 ccm absoluten Alkohols fliessen. Nach ca. zwei Stunden wird die rotbraune Lösung mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Man trocknet die Atherlösung durch Schütteln mit Chlorcalcium und destilliert den Ather ab. Das Diäthylfulven siedet bei 74,5—78,5° und 19 mm Druck. Ausbeute reichlich.

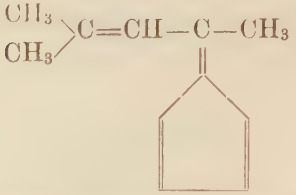
I. 0,1403 g Substanz gaben 0,4610 g CO_2 und 0,1318 g H_2O.
II. 0,1426 g „ „ 0,4682 g CO_2 und 0,1340 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	89,55 %	89,63 %	89,56 %
H	10,44	10,51	10,51

In Geruch und Farbe ähnelt es wieder sehr dem Dimethylfulven. An der Luft nicht beständig. Mit Eisessig verdünnt, giebt es mit Eisessig-Schwefelsäure zunächst einen weissen Niederschlag, bei weiterem Zusatz nimmt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit verschiedene Farbentöne an. Die Farbe wechselt zuerst von Gelb nach einer schmutzigen Mischfarbe und geht dann durch ein schönes Rot in Braun bis Schwarz über. Bei längerem Stehen mit Essigsäureanhydrid bilden sich aus der ursprünglichen Lösung weisse, amorphe Ausscheidungen [1]). Eine Gasolinlösung des Diäthylfulvens addiert zunächst Brom in glatter Weise, beim Abdunsten des Lösungsmittels tritt indessen Verschmieren ein.

1) Vergl. weiter unten beim Dimethylfulven.

Methylisobutylenylfulven.?



5 ccm Cyclopentadiën (entsprechend 4,1 g) werden mit 6,1 g Mesityloxyd gemischt und in eine Lösung von 1,6 g Natrium in 30 ccm absoluten Alkohols gegeben. Es tritt kaum Reaktionswärme auf, doch färbt sich die Lösung bald braun. Nach halbtägigem Stehen versetzt man die Reaktionsmasse, die noch stark nach Mesityloxyd riecht, mit einer Lösung von 1,3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser (für die Gesamtmenge des Mesityloxydes berechnet sich 4,2 g). Man giebt dann wieder Alkohol nach, bis klare Lösung erfolgt und lässt noch 20 Stunden stehen. Alsdann wird die Lösung stark mit Wasser verdünnt und das ausfallende Öl durch Ausäthern von der Lösung des Oxims getrennt. Man trocknet die Atherlösung und unterwirft den nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand der Destillation im Vakuum. Bei einem Druck von 11 mm erhält man ein hochorangegelbes Öl vom Siedepunkt 60—61,5°. Bei der Analyse ergaben 0,2137 g Substanz 0,6893 g CO_2 und 0,1866 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
C 90,41 %	87,99 %
H 9,59	9,77

Trotz der grossen Differenz im Kohlenstoffgehalt scheinen mir die gefundenen Daten doch auf einen Kohlenwasserstoff hinzudeuten.[1]) Der Körper giebt mit einem Eisessig-Schwefelsäuregemisch eine ebenso intensive wie empfindliche Farbreaktion. Eine Lösung des Körpers in Eisessig giebt noch mit Spuren wässeriger Schwefelsäure intensive Rotfärbung. In grosser Dichte zeigt die rote Lösung grüne Fluorescenz, die auch beim Verdünnen mit Wasser noch schwach erhalten bleibt. Salzsäure, Salpetersäure, auch Weinsäure, letztere besonders beim Erwärmen, geben die gleiche Farbreaktion. An der Luft verharzt der Körper rasch.

Neben dem eben beschriebenen Körper erhält man bei der Destillation noch ein höher siedendes, gelbes Öl. Siedepunkt 110°—115° bei 11 mm Druck. Die Menge war zur Analyse nicht ausreichend.

1) Man findet im allgemeinen bei den Fulvenen leicht zu wenig Kohlenstoff, da sie sehr begierig Sauerstoff aufnehmen.

Cyclopentadiën und Benzalaceton.

Bringt man molekulare Mengen Cyclopentadiën und Benzylidenaceton in wenig absolutem Alkohol mit einer Lösung der äquimolekularen Menge Natrium in absolutem Alkohol zusammen, so erhält man ein tief rotes, in Wasser zu Boden sinkendes Öl, das sich in keiner Weise in eine zur Analyse geeignete Form bringen lässt.

Isonitrosodimethylfulven.

$CH_3—C—CH:NOH$

8,9 g Isonitrosoaceton (nach einer Vorschrift von Ceresole[1]) aus Acetessigester gewonnen) werden in wenig wasserfreiem Alkohol gelöst und mit 7 g (berechnet 6,7 g) Cyclopentadiën vermischt. Dieses Gemisch giebt man langsam unter Umschwenken zu einer Lösung von 8 g Natrium in 160 ccm absoluten Alkohols und überlässt das Ganze einen halben Tag sich selbst. Die dunkelbraune Lösung wird dann stark mit Wasser verdünnt, wobei fast vollkommene Lösung eintritt. Die Lösung enthält das Natriumsalz des Isonitrosodimethylfulvens. Letzteres scheidet sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure als solches zunächst in Form eines rotbraunen Öles aus. Bald erstarrt jedoch das Öl in feinen, braunen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Krystallnadeln. Man filtriert ab und wäscht mit Wasser. Ausbeute 11,4 g = 82,6 % der Theorie. Aus Petroläther umkrystallisiert, schon nach einmaligem Umkrystallisieren rein, stellt der Körper prachtvolle, grosse, glänzende, rotbraune Nadeln oder kurze Prismen dar. Smp. 87°. Der Körper besitzt einen eigenartigen, an Kiefernadeln erinnernden Geruch. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, auch in Wasser beim Erwärmen, aus dem er beim Abkühlen wieder unverändert herauskommt. Bei längerem Kochen mit Wasser verändert er sich jedoch. Der Körper reduciert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, desgleichen Fehling'sche Lösung nach längerem Stehen in der Kälte. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht er zunächst in Lösung, verschmiert aber bald, ohne dass die Abspaltung grösserer Mengen Hydroxylamins nachzuweisen ist. Beim Erhitzen im Röhrchen wird Ammoniak abgespalten. In conc. Schwefelsäure ist er mit wenig

1) Ber. 15, 1326.

intensiver rotbrauner Farbe löslich. Benzoylierungsversuche mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung und mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung führten zu keinen fassbaren Produkten.

0,1260 g Substanz gaben 0,3277 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.

0,2209 g „ „ 20,3 ccm Stickstoff bei 719,5 mm Druck und 11,5° C.

Berechnet für C_8H_9NO:	Gefunden:
C 71,11 %	70,94 %
H 6,66	6,88
N 10,37	10,37

Lässt man Krystalle von Isonitrosodimethylfulven durch Wochen hindurch unter der Gasolinmutterlauge stehen, so verlieren sie ihre Farbe vollständig; auch die Gasolinlösung wird nahezu farblos. Sie zeigen dann den Smp. 128°, sind noch stickstoffhaltig, in Wasser und Gasolin unlöslich. Dagegen lösen sie sich noch in kalter Natronlauge, sowie in Sodalösung und Ammoniak beim Erwärmen mit schwach gelber Farbe. Auch in heissem Methyl- und Äthylalkohol ist der neue Körper leicht löslich. Aus der alkalischen Lösung ist er in Flocken wieder ausfällbar, jedoch nicht in krystallisierte Form zu bringen.

Die Lösung des Isonitrosodimethylfulvens in Natronlauge wird bei Zusatz von Zinkstaub unter Wärmeentwickelung entfärbt, gleichzeitig tritt ein alkalisch reagierendes Gas auf, dem Geruch nach Ammoniak. Durch Wasserdämpfe liess sich aus der Masse ein gelbes Öl übertreiben. Es scheinen also bei der Reduction tiefer gehende Zersetzungen einzutreten. Der Mangel an Material hinderte eine nähere Untersuchung dieser für den Zweck der Arbeit übrigens belanglosen Reaktion. Bei einem Versuch, die Ätherlösung des Isonitrosodimethylfulvens durch Aluminiumamalgam zu reduzieren, wurde diese entfärbt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein unansehnliches gelbes Öl.

Cyclopentadiën und Lävulinsäureäthylester.

7,2 g Lävulinsäureäthylester werden mit 4,05 ccm Cyclopentadiën zusammen zu einer alkoholischen Natriumäthylatlösung, bereitet aus 1,2 g Natrium und 25 ccm absoluten Alkohols, gegeben. Die Lösung erwärmt sich stark (gelindes Kühlen) und färbt sich rot. Nach 15 Minuten verdünnt man mit Wasser, wobei fast vollständige Lösung erfolgt; eine geringe Trübung entfernt man durch Ausäthern. Die alkalische Lösung wird dann mit Eis versetzt und angesäuert. Das

ausgeschiedene orangegelbe Öl wird in Äther aufgenommen und der Äther vorsichtig zu $^3/_4$ abdestilliert. Nach dem vollkommenen Abdunsten des Äthers im Vakuum bleibt als Rückstand eine braune, zähe Schmiere, die sich als vollkommen löslich in Alkalien und Ammoniak erweist. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt die Säure als ein amorpher, gelber Niederschlag aus. Dieser Körper ist nach dem Trocknen noch alkalilöslich und löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffe. Doch ist er nicht krystallisiert zu erhalten.

Cyclopentadiën und Formaldehyd.

Die Versuche wurden derartig ausgeführt, dass einerseits eine 40proc. Formaldehydlösung mit der äquivalenten Menge Cyclopentadiën unter Verwendung von wechselnden Mengen Natronlauge, Alkalicarbonatlösung, Barytwasser, Kalkwasser oder einer Suspension von Magnesiumhydroxyd in Wasser als Condensationsmittel geschüttelt, andererseits die Formaldehydlösung mit Cyclopentadiën und wenig Triäthylamin im Rohr kurze Zeit im Wasserbad erwärmt wurde. Der Reaktionsverlauf ist in allen Fällen der gleiche. Zuerst Bildung eines gelben Öles, das jedoch nicht zu fassen ist, dann Ausscheidung eines gelben, amorphen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlages.[1]) Die Vermutung, dass in diesem Körper etwa ein Hochpolymeres des Fulvens vorliege, wird durch die Analyse, die mit dem mehrmals mit Alkohol ausgekochten und mit Äther gewaschenen Produkt ausgeführt wurde, widerlegt. Nach ihrem Resultat weist der Körper einen relativ hohen Sauerstoffgehalt auf.

0,1083 g Substanz ergaben 0,2571 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.

Gefunden: C 64,75 %, H 6,86 %, O 28,39 %.

Es ist wohl möglich, dass der Sauerstoff der Luft bei der Bildung dieses Produktes beteiligt ist, doch ist andererseits auch jene Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass der Formaldehyd vor der Reaktion mit dem Cyclopentadiën für sich in der alkalischen Lösung in irgend einer Weise Reaktionen eingeht. Auch ist in Betracht zu ziehen, dass der Reaktionsverlauf zwischen Aldehyden und Cyclopentadiën, wie ich beim Anisaldehyd nachweisen konnte, keineswegs immer eindeutig unter glatter Kondensation zwischen je einem Molekül der Komponenten verläuft. Das allgemeine Verhalten des Formaldehyds spricht vielmehr sehr dafür, dass er noch weit mehr als der

1) Vergl. Thiele, Ber. 33, 666.

Benzaldehyd oder Anisaldehyd zur Addition neigen wird. Cyclopentadiën und Formaldehyd ohne Kondensationsmittel wirken auch beim Erhitzen im Rohr nicht auf einander ein.

Cyclopentadiën und Crotonaldehyd.

Ein Gemenge von 10 g Crotonaldehyd mit 9,4 g Cyclopentadiën lässt man unter Kühlung zu 2 ccm 20 proc. methylalkoholischer Kalilösung, die noch mit 15 ccm wasserfreiem Methylalkohol verdünnt werden, tropfen. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot. Man giesst nach kurzer Zeit die alkoholische Lösung in Wasser und unterwirft das Ganze einer Wasserdampfdestillation. Es geht dabei ein rotes Öl mit den Wasserdämpfen über, zurück bleibt eine grosse Menge gleich gefärbten Harzes. Das überdestillierte Öl wird mit Äther gesammelt. Aus dem Ätherrückstande lässt sich bei 11 mm Vakuum und ca. 80° ein rotes Öl destillieren. Besser arbeitet man bei noch weniger Druck. Bei 3 mm Druck (Quecksilberluftpumpe) siedet der Körper bei 57,5–60°. Auch dann noch bleibt im Kolben eine grosse Menge eines fadenziehenden, roten Syrups zurück. Das Destillationsprodukt ist ein hochrotes, äusserst eigenartig riechendes Öl. Aus seiner Analyse ist die Zusammensetzung nicht ohne weiteres ersichtlich.

0,1430 g Substanz ergaben 0,4423 g CO_2 und 0,1130 g H_2O.

Gefunden: C 84,37 %, H 8,84 %.

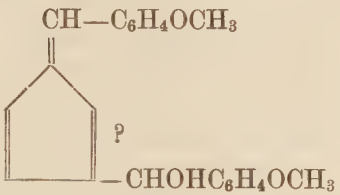
An der Luft verharzt der Körper leicht. Seine Ätherlösung wird über Aluminiumamalgam entfärbt. Man kann zur Gewinnung des Reduktionsproduktes die Ätherlösung verwenden, die man erhält, wenn man nach erfolgter Kondensation die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt und ausäthert. Sie wird in diesem Falle nicht vollkommen entfärbt. Aus dem nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand kann man durch Wasserdampf ein hellgelbes Öl übertreiben, das man nach dem Aufnehmen in Äther und Abdestillieren desselben im Vakuum destilliert. Siedepunkt ca. 58° bei 12 mm Druck. Die Ausbeute ist äusserst gering. Die Hauptmenge bleibt im Fraktionskolben als rotbraunes Harz. Der Körper giebt mit Eisessig-Schwefelsäure eine rote bis violette Farbreaktion. Er reduciert Permanganat sofort in der Kälte und verharzt beim Stehen in der Luft.

Die Menge war zu einer zweimaligen Destillation nicht ausreichend. Aus der Analyse des einmal destillierten Produktes ist lediglich zu entnehmen, dass der Körper durch Addition von Wasserstoff aus dem oben analysierten entstanden ist.

0,1904 g Substanz gaben 0,5758 g CO_2 und 0,1682 g H_2O.
Gefunden: C 82,49 %, H 9,89 %.

Cyclopentadiën und Anisaldehyd.

p-Methoxyphenylfulven und Oxyanisyl-p-Methoxyphenylfulven.



Diese beiden Körper entstehen bei der Kondensation von Cyclopentadiën mit Anisaldehyd unter Verwendung von wässrigem Alkali, alkoholischem Kali oder Natriumäthylat als Kondensationsmittel stets in wechselndem Verhältnis nebeneinander. Ihre Bildung scheint von der Temperatur bei der Reaktion und der Konzentration des Alkalis sehr beeinflusst zu sein. Es gelang mir nicht, eine glatte Trennung der beiden, die durch die grosse Unbeständigkeit der Körper in ungeahnter Weise erschwert wird, zu ermitteln. Je nach der überwiegenden Menge des einen oder andern Körpers gelingt es, diesen oder jenen leichter zu fassen. In folgendem seien die Methoden angeführt, nach denen ich ans Ziel gelangte.

3,3 g Cyclopentadiën werden mit 6,8 g frisch destilliertem Anisaldehyd vereinigt und zu 3 ccm methylalkoholischem Kali (26,8 %), die man noch mit 15 ccm Methylalkohol verdünnt, gebracht. Es tritt starke Erwärmung und tiefe Rotfärbung ein. Man kühlt nur ganz gelinde. Bald erstarrt die Masse fast vollständig zu einem Brei gelbroter Krystalle. Diese werden abgesaugt und mit Methylalkohol oder Sprit gewaschen. Ausbeute 8,4 g. Die Krystalle sind noch sehr schmierig und unrein. Sie werden sofort 2—3 mal aus Methylalkohol, wenn nötig unter Verwendung von Tierkohle, umkrystallisiert. Der Körper zeigt jetzt den Smp. 67—68°. Man krystallisiert darauf noch einmal aus Ligroin (hochsiedend) um. Zeigt jetzt der Körper den Smp. 70°, so liegt bereits reines Methoxyphenylfulven vor. Schöne, rote, kurze Spiesse.

0,1384 g Substanz ergaben 0,4290 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O$:	Gefunden:
C 84,78 %	84,56 %
H 6,52	6,69

Aus den alkoholischen Mutterlaugen kann man durch Wasserdampfdestillation, wobei das Methoxyphenylfulven zum Teil als bald erstarrendes Öl übergeht, noch einige Mengen dieses Körpers gewinnen. Von dem zweiten Kondensationsprodukt war in diesem Falle nur äusserst wenig vorhanden, doch ist dies ein Ausnahmefall; gewöhnlich tritt es in grösseren Mengen auf. Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermassen:

13,2 g Cyclopentadiën werden mit 27,2 g Anisaldehyd gemischt, (eine eventuelle Trübung wird durch Methylalkohol zum Verschwinden gebracht) und langsam unter Eiskühlung in 20 ccm einer methylalkoholischen Kalilösung (20 %) eingetragen. Das Ganze erstarrt dabei zu einem festen Kuchen. Nach ca. 20 Minuten verrührt man mit Methylalkohol und saugt ab, wäscht mit Methylalkohol oder Sprit gut nach und trocknet im Vakuum über Chlorcalcium. Ausbeute 40 g eines orangeroten Pulvers.

Der Körper fällt so in sehr dichten Massen und wenig ausgebildeten Krystallen aus, auch hindern grössere Mengen ein schnelles Arbeiten, was bei der geringen Beständigkeit des Reaktionsproduktes unbedingt erforderlich ist. Man arbeitet daher besser in Portionen von 6,6 g Cyclopentadiën und 13,6 g Aldehyd, verwendet auch nur 5 ccm Kalilösung, die man mit 40 ccm Methylalkohol verdünnt. Man vereinigt die Lösungen unter guter Kühlung und überlässt dann die Reaktion sich selbst. Sie tritt langsam ein und endet unter starker Wärmeentwicklung. Nach dem langsamen Erkalten scheiden sich dann die Reaktionsprodukte in körnig krystalliner Form ab. Das Rohprodukt wird mehrmals (2—3 mal) aus Methylalkohol umkrystallisiert, bis der Körper in wohlausgebildeten Krystallen, radial angeordneten Nadeln, herauskommt. Er stellt so immer noch ein Gemenge dar. Die definitive Reinigung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation, indem man zunächst den leichter löslichen Teil durch wenig Methylalkohol hinweglöst und den Rest in heissem Methylalkohol in Lösung bringt. Aus letzterer Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, büschelförmig angeordnete, rote (oben schräg abgeschnittene) Nadeln vom Smp. 129° ab. Aus der Lösung des leichter löslichen Teils kommen zunächst Krystalle vom Smp. 70° heraus. Man löst diese in Ligroin. Beim Erkalten erhält man Krystalle vom Smp. 125—130°, die mit den obigen identisch sind. Zur Analyse wurde der Körper vom Smp. 129° verwendet.

0,1912 g Substanz ergaben 0,5500 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C 78,75 %	78,46 %
H 6,25	6,50

Das gleichzeitig entstandene Methoxyphenylfulven lässt sich aus den Mutterlaugen direkt nicht gewinnen. Seine Gegenwart lässt sich leicht durch Wasserdampfdestillation dieser nachweisen. Nach dem Sammeln mit Äther und dessen Abdunsten erhält man es aus Methylalkohol rein vom Smp. 70°. Die Mutterlaugen oxydieren sich sehr bald und lassen dann schwach gelbe Flocken ausfallen. Auch das Methoxyphenylfulven und Oxyanisylmethoxyphenylfulven, in trockenem Zustande leidlich beständig, wandeln sich feucht leicht in jene amorphen gelben Körper um. Die Oxydationsprodukte zeigen keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Im Röhrchen erhitzt, verpuffen sie unter Abspaltung von Anisaldehyd. In alkoholischer Kalilauge sind sie mit gelbbrauner Farbe löslich. Die beiden Fulvene sind in fast allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. In Petroläther ist das reine Oxyanisylmethoxyphenylfulven so gut wie unlöslich. Ein charakteristischer Unterschied liegt in dem Verhalten gegen konz. Schwefelsäure. Methoxyphenylfulven löst sich darin mit orangegelber, Oxyanisylmethoxyphenylfulven mit tiefblauer Farbe. Letztere geht beim Stehen in Rot über, während die orangegelbe Farbe beständig ist. Durch Wasser werden beide zerstört.

Anisylcyclopentadiën.

Einzelne Portionen von 13,6 g Anisaldehyd und 6,6 g Cyclopentadiën werden mit 5 ccm methylalkoholischem Kali (20 %) in beschriebener Weise in Reaktion gebracht. Das mit Methylalkohol oder Sprit gewaschene Reaktionsprodukt wird sofort in Äther gelöst und diese Lösung über frisch amalgamiertes Aluminium gegeben. Von Zeit zu Zeit, wenn die Wasserstoffentwicklung nachlässt, giebt man etwas Wasser zu und schüttelt um. Ist die Ätherlösung nahezu farblos geworden — die Ätherlösung des reinen Methoxyphenylfulvens wird vollkommen farblos — so wird sie durch Abschlämmen von dem unverbrauchten Aluminium und durch Filtrieren und Nachwaschen von dem Aluminiumhydroxyd getrennt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein orangefarbenes Öl (A.) Versetzt man dieses mit Methylalkohol und etwas Äther, so scheiden sich beim Abkühlen feine, farblose Kryställchen ab. Diese lassen sich abfiltrieren und durch Äther sehr gut von dem anhaftenden Öl reinigen. Aus Aceton, in dem sie

beim Erwärmen nur schwierig löslich sind, kommen sie in vollkommen farblosen, mikroskopischen, rhombischen Blättchen vom Smp. 163° wieder heraus. Die Menge war zu einer Analyse nicht ausreichend. Die Lösung des Oles (A) wird auf dem Wasserbad wieder vollkommen von Alkohol und Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. Siedepunkt 153—154° bei 9 mm. Ausbeute 15,3 g aus ca. 70 g Anisaldehyd. Bei der Destillation tritt zum Teil Zersetzung ein; im Vorlauf ist Anisaldehyd nachzuweisen; im Kolben bleibt viel braunes Harz zurück. Das Anisylcyclopentadiën geht als schwach gelb gefärbtes Öl von eigenartigem, Myrrhentinktur-ähnlichem Geruch über und erstarrt in der Vorlage zu einer butterkonsistenten Krystallmasse. Der Körper löst sich leicht in kaltem Aceton und Essigäther, schwerer in Gasolin, Methyl- und Äthylalkohol, leicht jedoch beim Erwärmen. Aus wenig Alkohol krystallisiert er in schönen, farblosen, glänzenden Kryställchen, die nach dem Waschen mit Alkohol auf Thon den Smp. 53° zeigen. Sie werden an der Luft bald schmierig und färben sich gelb. Der Körper absorbiert reichliche Mengen Brom, indessen ist ein krystallisiertes Bromid nicht zu erhalten. Mit konz. Schwefelsäure giebt er eine orangegelbe Farbreaktion.

Die Analyse wurde mit dem frisch destillierten Produkt im Schiffchen ausgeführt. Der Körper ist nur im Sauerstoffstrom vollkommen verbrennbar.

0,3322 g Substanz ergaben 1,0137 g CO_2 und 0,2236 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O$:		Gefunden:
C	83,87 %	83,23 %
H	7,52	7,53

Bringt man molekulare Mengen von diesem Körper und von Anisaldehyd in Methylalkohol mit alkoholischem Kali zusammen und erwärmt gelinde, so färbt sich die Lösung bald tiefrot, trübt sich und scheidet ein schweres, rotes Öl aus, das auch in Kältemischung nicht fest wird. Obgleich diese Erscheinung auf eine Condensation hinweist, so konnte doch nach dem Verdünnen mit Wasser, Aufnehmen des roten Öles in Äther und Abdampfen des letzteren, bei der Destillation im Vakuum der grösste Teil des Ausgangsmaterials neben Anisaldehyd zurückgewonnen werden.

Reduktion der Condensationsprodukte von Cyclopentadiën mit Benzaldehyd.

20 g Cyclopentadiën und 32 g Benzaldehyd werden mit 7 g Natrium in 140 ccm absolutem Alkohol condensiert. Nach 10 Minuten

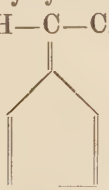
giesst man die Reactionsmasse in Wasser und äthert aus. Die rote Ätherlösung wird über frisch amalgamiertem Aluminium reduciert, bis sie nur noch wenig gelb gefärbt ist. Man trennt die Lösung von dem Aluminium und Aluminiumhydroxyd, dampft den Ather ab und destilliert das hinterbleibende Öl im Vakuum. Auch hier tritt dabei teilweise Zersetzung und Abspaltung von Benzaldehyd ein. Man fängt daher zunächst alles auf, was bei 12 mm Druck bis ca. 140° übergeht, nimmt dieses Öl in Äther auf und schüttelt mit Natriumbisulfit. Man wäscht und trocknet die Ätherlösung, um nach dem Abdampfen des Äthers den Rückstand von neuem im Vakuum zu destillieren. Die Fraction von 110°—130° bei 12 mm Druck, die bereits in der Kälte in schwach gelben Krystallen erstarrt, wird von der höher siedenden, rotorangen, scheinbar Zersetzungsprodukte enthaltenden, getrennt aufgefangen und wieder destilliert. Siedepunkt 120° bei 11—12 mm Druck. Das Destillat ist ein helles, kaum gelb gefärbtes Öl von eigenartigem Geruch. Beim Abkühlen erstarrt es leicht in schönen, farblosen Krystallen. Das Öl ist in heissem Methylalkohol leicht löslich; beim Abkühlen kommt es daraus meist ölig heraus, erstarrt aber in farblosen Blättchen, die bald wieder zerfliessen. Smp. 35°—37°. Der Körper entfärbt Permanganatlösung und absorbiert Brom. Mit methylalkoholischem Kali, selbst beim Erwärmen, giebt er eine nur schwache Gelbfärbung. Von seiner Condensationsfähigkeit gilt dasselbe wie für das Anisylcyclopentadiën. Die Analyse wurde sowohl von dem Destillat wie von dem aus Methylalkohol erhaltenen festen Körper ausgeführt.

I. 0,3572 g Substanz ergaben 1,1870 g CO_2 und 0,2479 g H_2O.
II. 0,0866 g „ „ 0,2868 g CO_2 und 0,0634 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}$:		Gefunden:	
C	92,30 %	I. 90,64 %	II. 90,33 %
H	7,69	7,77	8,19

Cyclopentadiën und Zimmtaldehyd.

β-Styrylfulven.



4,9 g Cyclopentadiën und 9,9 g Zimmtaldehyd werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und 0,25 ccm methylalkoholischen Kalis (20 %)

zugegeben. Die Reaktion tritt sehr langsam ohne merkliche Wärmeentwicklung ein. Die Lösung färbt sich rot und nach einiger Zeit krystallisiert das Reactionsprodukt aus. Nach vier Stunden filtriert man ab und wäscht mit wenig Methylalkohol nach. Aus Methylalkohol krystallisieren prachtvolle blaurote Nadeln vom Smp. 102°. In feuchtem Zustande nimmt der Körper rapid Sauerstoff auf. Man schützt ihn einigermassen dagegen dadurch, dass man sofort im Vakuumexsiccator die letzten Reste Alkohol entfernt. Der Körper ist in Äther, Aceton, Chloroform spielend löslich, ziemlich leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther. In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper mit tief violetter Farbe und blauer Fluorescenz. Die Lösung des Körpers absorbiert Brom, ohne dass es gelingt, ein charakterisiertes Bromid zu erhalten. Über Aluminiumamalgam wird der Körper in Ätherlösung reduciert. Man erhält ein nicht destillierbares, leicht verharzendes Öl.

I. 0,1734 g Substanz ergaben 0,5895 g CO_2 und 0,1061 g H_2O.
II. 0,2822 g „ „ 0,9600 g CO_2 und 0,1700 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	93,33 %	92,73 %	92,79 %
H	6,66	6,85	6,74

Ein weiteres Condensationsprodukt neben dem beschriebenen wurde bei der Reaktion nicht beobachtet.

Cyclopentadiënoxyessigsäuremethylester.

Das Natriumsalz des Cyclopentadiënoxalesters[1]) wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Eis versetzt und durch verdünnte Schwefelsäure der Cyclopentadiënoxalester als gelbes Öl frei gemacht. Man nimmt dieses in Äther auf und bringt die Lösung über frisch amalgamiertes Aluminium. Nach drei Stunden ist die Ätherlösung farblos. Man schlämmt das Aluminiumhydroxyd mit einem bei der Reduktion sich bildenden braunen Schlamm von dem unverbrauchten Aluminium ab und wäscht mit Äther nach. Das Filtrat wird, wenn nötig, getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl wird im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt konnte bei der zur Verfügung stehenden geringen Menge nicht genau beobachtet werden. Er liegt bei ca. 15 mm etwas über 100°. Der Cyclopentadiënoxyessigsäuremethylester ist ein fast farbloses Öl. In conc. Schwefelsäure löst

1) Ber. 33, 666.

er sich mit gelbroter Farbe. Er kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung mit roter bis violetter Farbe. Addiert Brom.

0,2932 g Substanz ergaben 0,6664 g CO_2 und 0,1755 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	62,33 %	61,99 %
H	6,49	6,70

Der Äthylester der Cyclopentadiënoxalsäure lässt sich in durchaus gleicher Weise reducieren.

Erwärmt man die Reduktionsprodukte mit verdünntem Alkali auf dem Wasserbade, so sind sie nach kurzer Zeit darin vollkommen gelöst. Aus dieser Lösung, die man mit Eis versetzt, fällt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine Säure in dichten, braunen Flocken heraus. Sie stellt wahrscheinlich die durch Wasserabspaltung und Verseifung entstandene Cyclopentadiëncarbonsäure dar. Sie lässt sich indessen schwer filtrieren und wird auf dem Filter sehr rasch missfarbig. Die braune, ammoniakalische Lösung, mit Zinkstaub auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt, wird fast farblos. Doch liess sich auch aus dieser Lösung kein einheitliches Produkt isolieren. Ebenso wenig gelang es, krystallisierende Salze zu erhalten.

Behandelt man den bei der Reduktion erhaltenen Aluminiumhydroxydschlamm mit verdünnter Salzsäure, so hinterbleibt eine braune, unangenehm riechende alkali- und ammoniaklösliche schmierige Säure. Es muss also wohl ein Teil des Esters bei der Reduktion verseift worden sein.

Versuche zur Alkylierung des Cyclopentadiëns.

Die Versuche verliefen resultatlos; sie wurden folgendermassen ausgeführt:

1. Nach der Methode von Nef[1]) wurden äquimolekulare Mengen Cyclopentadiën und Jodmethyl mit festem, gepulvertem Kali sechs Stunden im Rohr auf 170° erhitzt. Das Kali wurde in Wasser gelöst, das dunkelbraune Öl in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert destilliert. Keine der Fraktionen bis 175° verriet durch ihre Menge die Anwesenheit des gesuchten Körpers. Über 175° Zersetzung.

2. 38 g Benzylchlorid und 20 g Dicyclopentadiën wurden mit 30 g gepulvertem Kali unter Rückfluss im Ölbade auf 160° erhitzt. Nach neunstündigem Erhitzen liess man die Masse erkalten; dann wurde sie in Wasser gegeben und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde zunächst

1) Lieb. Ann. 310, 316.

unter Atmosphärendruck fraktioniert destilliert. Die Fraktion von 280—285°, ein dunkles Öl, wurde in grösserer Menge (ca. 15 g) erhalten. Sie wurde durch mehrmaliges Fraktionieren im Vakuum vollkommen gereinigt. Siedepunkt 183°—184,5° bei 32 mm Druck. Der Analyse nach Benzyläther.[1]) Die niederen Fractionen enthielten Cyclopentadiën und unverändertes Dicyclopentadiën, durch den constanten Siedepunkt nachgewiesen.

3. Aus 20 g Cyclopentadiën und 10 g Kalium wurde nach der Vorschrift von Thiele[2]) Cyclopentadiënkalium bereitet und dann zur Suspension des Salzes in Benzol die auf das angewandte Kalium berechnete Menge Benzylchlorid hinzugegeben. In der Kälte tritt keine Reaktion ein. Nach mehrstündigem Kochen reagiert eine mit Wasser versetzte Probe angenähert neutral, auch ist in der wässerigen Lösung KCl mit Silbernitrat nachweisbar. Allein aus der trotz Einleiten von Wasserstoffgas während der Reaktion sich stark bräunenden Benzollösung, war nach dem Abdampfen des Benzols bei fractioniertem Destillieren des Rückstandes kein charakterisiertes Produkt zu gewinnen.

Darstellung des Dimethylfulvens.

An Stelle der von Thiele gegebenen Vorschrift kann man auch folgende mit gleichem Erfolge anwenden.

6,2 g Cyclopentadiën und 5,4 g Aceton werden zu 70 ccm einer gesättigten methylalkoholischen Kalilösung[3]) gebracht. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wenn auch etwas langsamer wie bei Verwendung von Äthylat. Die Aufarbeitung ist die gleiche. Ausbeute 5 g Dimethylfulven = 50—51 % der Theorie. Neben diesem erhält man noch 2 g eines höher siedenden Anteils. Siedepunkt ca. 120° bei 15 mm Druck. Dieser stellt ein etwas dunkler orangegelb gefärbtes, dickflüssiges Öl von allgemeinem Fulvencharakter dar. Es tritt auch bei der Verwendung von Natriumäthylat als Condensationsmittel in etwa gleichem Mengenverhältnis auf.

0,1764 g Substanz ergaben 0,5360 g CO_2 und 0,1566 g H_2O.

Gefunden: C 82,88 % H 9,93 %

---

1) 0,2324 g Substanz ergaben 0,7243 g CO_2 und 0,1506 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O$:	Gefunden:
C 84,84 %	85,01 %
H 7,07	7,25

2) Ber. 34, 68.

3) Jedenfalls genügen auch geringere Mengen Alkali.

Die Vermutung, dass dieser Körper durch Vereinigung von Dimethylfulven mit weiteren Mengen Aceton entstanden sei, erhält dadurch eine Stütze, dass man aus reinem Dimethylfulven und Aceton einen ganz analogen Körper erhält.

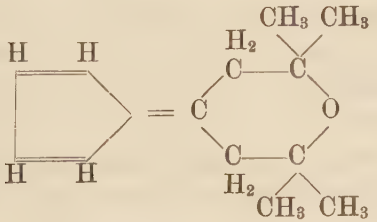
5 g Natrium werden in 100 ccm absolutem Alkohol in Lösung gebracht und diese Lösung mit 7 g Dimethylfulven und 7,8 g Aceton vereinigt. Ohne wahrnehmbare Erwärmung färbt sich die Lösung langsam rot. Nach ca. 24 Stunden wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Man destilliert den Äther ab und fraktioniert im Vakuum. Es geht zunächst noch Dimethylfulven über, bis die Temperatur bei 110° und 11 mm Druck constant wird. Zur Analyse wurde das dunkel-orangegelbe Öl nochmals destilliert.

0,1907 g Substanz ergaben 0,5800 g CO_2 und 0,1748 g H_2O.

Gefunden: C 82,96 % H 10,25 %

Der Körper verharzt leicht an der Luft. Eine Probe, die einige Monate in zugeschmolzener Röhre gestanden hatte, erstarrte beim Verbringen in eine Kältemischung. Die Krystallmasse, prächtige, tiefgelbe Nadeln, liess sich auf Thon streichen. Smp. 38°—39°. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verschmierten sie indessen vollständig.

Die beiden eben beschriebenen Körper erscheinen ihren äusseren Eigenschaften und Analysen nach identisch. Die Analysenresultate stimmen angenähert auf die Formel $C_{14}H_{20}O$, die für C 82,35 % H 9,80 % erfordert. Die Richtigkeit dieser Formel vorausgesetzt, könnte man sich diesen Körper aus einem Molekül Dimethylfulven und zwei Molekülen Aceton unter Austritt eines Moleküles Wasser entstanden vorstellen, vielleicht als ein Tetramethyl-tetrahydro-γ-Pyronderivat, ohne dass jedoch andere Annahmen ausgeschlossen erscheinen.



Bisdimethylfulven.

Frisch destilliertes, reines Dimethylfulven erstarrt beim Einbringen in Eis sehr bald in prächtigen, gelben Krystallen, die bei ca. 4° wieder schmelzen. In gut verschlossenen oder zugeschmolzenen und mög-

lichst gefüllten Gefässen hält sich das Dimethylfulven scheinbar unverändert; allein nach 5—6 Monaten findet man, dass das Öl keineswegs mehr so leicht erstarrt. In einer Kältemischung wird es allmählich wieder fest. Beim Stehen in Zimmertemperatur lösen sich dann die gelben Dimethylfulvenkrystalle wieder, während sich am Boden feine weisse Kryställchen absetzen. Zu deren Isolierung löst man diese am besten zum grössten Teil wieder, kühlt langsam ab und stellt die Gefässe in die Winterkälte. Auf diese Weise erhält man wohl ausgebildete, vollkommen farblose Krystalle, die man leicht bis zu bleistiftdicken Individuen züchten kann.[1]) Durch Abgiessen trennt man sie von dem unveränderten Dimethylfulven und reinigt sie durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und längeres Absaugen im Exsiccator von dem anhaftenden Öl. Sie zeigen bereits den Schmelzpunkt des reinen Körpers. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder verdünntem Sprit entfernt man die letzten Spuren des Dimethylfulvens. Sechsseitige Tafeln oder Nadeln. Smp. 83°. In den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Eisessig. Ein angenehmer, dem Dimethylfulven ähnlicher Geruch scheint dem Körper selbst zuzukommen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, bildet das Bisdimethylfulven leicht den monomolekularen Körper zurück, schon teilweise beim Erhitzen seiner Lösung. Mit conc. Schwefelsäure giebt er eine wenig charakteristische, gelbrote Farbreaktion. Die alkoholische Lösung reduziert Permanganat sofort. Die Ätherlösung des Körpers nimmt aus Bromwasser 4 Atome Brom auf. Doch gelingt es in keiner Weise, ein festes Bromid darzustellen. Die erhaltenen Produkte spalten äusserst leicht Bromwasserstoff ab. Vor den monomolekularen Fulvenen zeichnet sich das Bisdimethylfulven durch seine Beständigkeit gegen den Luftsauerstoff aus. Das Licht hat auf den Verlauf der Polymerisation keinen sichtlichen Einfluss.

0,1862 g Substanz ergaben 0,6167 g CO_2 und 0,1576 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}$:		Gefunden:
C	90,56 %	90,34 %
H	9,43	9,47

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (kryoskopische Methode):

I. 0,3090 g Substanz gaben in 17,35 g Benzol eine Depression von 0,489°.

II. 0,5075 g Substanz gaben in 17,35 g Benzol eine Depression von 0,789°.

---

1) Die krystallographische Untersuchung findet sich im Anhange dieser Arbeit.

Berechnet für $C_{16}H_{20}$:	Gefunden:
212	I. 186
	II. 189

Weitere Reaktionen des Dimethylfulvens.

Bringt man Dimethylfulven mit der doppelten Menge Benzaldehyd in Methylalkohol gelöst mit methylalkoholischem Kali zusammen, so tritt Reaktion, an einer tiefen Rotfärbung der Masse erkennbar, ein. Neben Kaliumbenzoat erhält man beim Verdünnen mit Wasser ein dickflüssiges, tiefrotes Öl. Mit Wasserdampf lässt sich daraus Dimethylfulven und Benzaldehyd abdestillieren. Zurück bleibt ein sprödes, rotes Harz. Ausbeute 11,7 g aus 8,6 g Benzaldehyd. Dieses schmilzt ohne einheitlichen Schmelzpunkt zwischen ca. 90° und 100°. Im Reagensrohr erhitzt, schmilzt der Körper und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, wobei starker Geruch nach Benzaldehyd auftritt. In den meisten Lösungsmitteln ist er löslich, sehr wenig in Gasolin. Aus Ligroin kommt der Körper beim Erkalten in gelben Flocken wieder heraus. Die Analysen des auf diese Weise gereinigten Produktes, obgleich in ihren Resultaten für Kohlenstoff stark differierend, sind mit der Annahme einer Addition von 2 Molekülen Benzaldehyd an Dimethylfulven vereinbar. Indessen gelang es mir nicht, durch Benzoylierung oder Acetylierung vorhandene Hydroxylgruppen nachzuweisen.

I. 0,1127 g Substanz ergaben 0,3426 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.
II. 0,1806 g „ „ 0,5559 g CO_2 und 0,1138 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2$:		Gefunden:	
C	83,01 %	I. 82,91 %	II. 83,95 %
H	6,91	7,02	7,05

Die Ätherlösung des Körpers verliert über Aluminiumamalgam ihre rote Farbe. Anisaldehyd verhält sich dem Benzaldehyd ganz analog. Paranitrobenzaldehyd verschmiert vollständig.

Löst man Dimethylfulven in Eisessig oder Essigsäureanhydrid, so fällt nach einiger Zeit ein heller, amorpher Niederschlag aus. Analysen der Rohprodukte zeigten, dass die Körper identisch sind.

I. C 62,30 % H 6,88 %
II. C 62,89 H 6,82

Eine einschlägige Formel lässt sich aus diesen Werten nicht berechnen.

Einen ähnlichen Niederschlag erhält man beim Vermischen von Dimethylfulven mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung. Der erhaltene Körper ist in Natronlauge löslich.

Eine alkoholische Lösung von Dimethylfulven giebt mit einer gleichen Lösung von Pikrinsäure eine gelbe, flockige Fällung.

Dimethylfulven giebt mit Oxalester und Natriumäthylat einen dunkelbraunen, alkalilöslichen Körper, aus dem sich kein analysierbares Produkt isolieren lässt. Ein in Alkalien lösliches Produkt erhält man auch bei der Einwirkung von Äthylnitrit und Natriumäthylat auf Dimethylfulven. Der Körper ist indessen nicht Isonitrosodimethylfulven.

Versuche zur Darstellung der Bromide des Dimethylfulvens verliefen resultatlos.

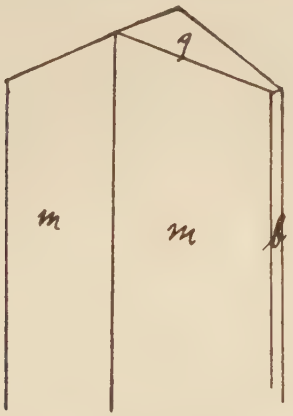
Dimethylfulven im Einschlussrohr erhitzt, wird allmählich dickflüssig, bis es bei längerem Erhitzen auf 160° in eine fadenziehende, orangegelbe Masse verwandelt wird.

Dimethylfulven wird über Aluminiumamalgam nicht reduciert.

Versuche, an die Doppelbindungen des Dimethylfulvens Blausäure anzulagern, hatten wie zu erwarten keinen Erfolg; da bekanntlich die Blausäureaddition an Kohlenstoffdoppelbindungen direkt nur schwierig eintritt.

Anhang.

Bisdimethylfulven [1]). $C_{16}H_{20}$. Smp. 83°.



Kurze prismatische Krystalle aus Dimethylfulven. Die Flächen sind zum Teil durch verharztes Dimethylfulven matt. Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}6054 : 1 : 0{,}4407.$$

Beobachtete Flächen:

$$m — (110),\ b — (010),\ q — (011).$$

An einigen Krystallen kommen die Flächen eines zweiten Prismas vor, jedenfalls (120); sie konnten indessen nicht zur Messung eingestellt werden. Die nach der C-Axe gestreckten Krystalle sind zum Teil an beiden Enden ausgebildet.

1) Diese Bestimmungen führte ich im hiesigen mineralogischen Institut aus. Herrn Prof. v. Groth spreche ich auch hier für seine liebenswürdige Anleitung meinen wärmsten Dank aus.

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(1\bar{1}0) = m:m =$	*62° 23′.	—
$(110):(010) = m:b =$	58° 49′.	—
$(011):(0\bar{1}1) = q:q =$	*47° 34′.	—
$(011):(010) = q:b =$	66° 13′.	—
$(011):(110) = q:m =$	78° 10′.	77° 57′.

Eine deutliche Spaltbarkeit ist nicht zu beobachten.

Die optische Axenebene ist die Basis (001), die erste Mittellinie die Axe a. Die Krystalle zeigen starke Lichtbrechung. Die Bestimmung der Brechungsexponenten, die nur im weissen Licht, durch Einstellen auf das Rot des Spektrums durchgeführt werden konnte, ergab für den der Axe c parallel schwingenden Strahl $\beta = 1{,}657$, für den mit einer der B-Axe parallelen Schwingungsrichtung $\gamma = 1{,}734$.

Die Doppelbrechung ist also negativ. Mit Berücksichtigung des Wertes für β ergiebt sich als Winkel der optischen Axen der Näherungswert 78° für Rot, 76° für Blau. Aus diesen Werten berechnet sich für rotes Licht $\alpha = 1{,}557$. Die Axen sind durch je eine Prismenfläche sichtbar.